

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Maurice BARRE

Licencié es Sciences Mathématiques
et Physiques
Pharmacien

1^{re} THÈSE : Étude cinétique des réactions de diazotation
des amines aromatiques et des Sulfamides.

2^{me} THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 23 Mai 1955 devant la Commission d'Examen :

MM. VALENSI	Président
TABOURY	} Assesseurs
COTTE	

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Maurice BARRÉ

Licencié es Sciences Mathématiques
et Physiques
Pharmacien

1^{re} THÈSE : Étude cinétique des réactions de diazotation
des amines aromatiques et des Sulfamides.

2^{me} THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 23 Mai 1955 devant la Commission d'Examen :

MM. VALENSI	Président
TABOURY	} Assesseurs
COTTE	

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Maurice BARRE



1^{re} THÈSE : Étude cinétique des réactions de dissolution
des amines aromatiques et des Sulfamides.

2^e THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

Soutenue le 25 Mai 1952 devant la Commission d'Examen.

Président

MM. VALENSI

TAROUR

COITE

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE
DE POITIERS

Doyen

M. PATTE

Assesseur

M. VALENSI

Doyens Honoraires

MM. TABOURY
GRUMBACH

Professeurs Honoraires

MM. FRECHET, Professeur à la Sorbonne.
GARNIER, Professeur à la Sorbonne.
REBOUL, Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier,
correspondant de l'Institut.
BOULIGAND, Professeur à la Sorbonne, correspondant de l'Institut.
BODROUX, Professeur Hre, Faculté des Sciences de Poitiers.
GOT, Professeur Hre, Faculté des Sciences de Poitiers.
SOLEILLET, Professeur à la Sorbonne.
ABELOOS, Professeur à la Faculté des Sciences de Marseille.
BECQUEREL, Professeur Hre, Faculté des Sciences de Poitiers,
correspondant de l'Institut.
PONCIN, Professeur à la Sorbonne, Directeur de l'E.N.S.M.A.
AMIEL, Maître de conférences à la Sorbonne.

Professeurs

MM. MAZET,..... Mécanique rationnelle et Appl.
Mme DUBREIL-JACOTIN..... Calcul différentiel et intégral.
MM. COTTE..... Physique.
VALENSI..... Chimie.
CHARTIER..... Physique.
GAVAUDAN..... Botanique.
de LARAMBERGUE..... Zoologie.
TABOURY..... Chimie.
LESIEUR..... Mathématiques.
JACQUESSON..... Mécanique des solides.
MATHIEU..... Géologie.
LEGRAND..... Biologie animale.
CANTAREL..... Chimie.

Maîtres de Conférences

MM. LEMESLE..... Botanique.
BROUSSE..... Mécanique appliquée.
CORDIER..... Aérotechnique.
GRAY..... Physique.
NERON..... Mathématiques.
MOREAU..... Méthodes Mathématiques de la Physique
ZOUCKERMANN..... Physique.
ROSEAU..... Mécanique des Fluides.
BORY..... Aérothermique.
MANSON..... Machines Thermiques.

Secrétaire

M. PERAULT.

A la mémoire de mon père

A ma mère.

A ma femme

A mes enfants.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553822_0038

A Monsieur le Professeur F.J. TABOURY.

Qu'il me soit permis d'adresser mes remerciements et d'exprimer ma gratitude à Monsieur le Professeur F.J. TABOURY qui a bien voulu diriger mes recherches.

Je remercie également mon collègue et ami, Monsieur le Professeur LETELLIER, qui a consenti à mettre son laboratoire et son matériel à ma disposition pour effectuer ce travail.

PREMIERE THESE

Etude Cinétique des Réactions de Diazotation des
Amines Aromatiques et des Sulfamides

par

Maurice B A R R E

ETUDE CINETIQUE DES REACTIONS DE DIAZOTATION DES AMINES AROMATIQUES ET DES SULFAMIDES

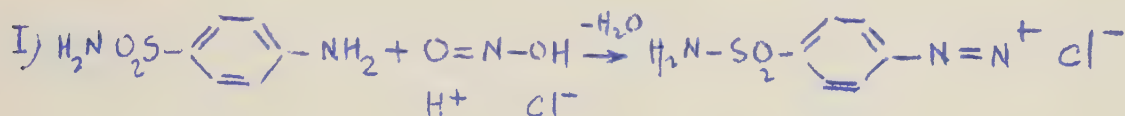
I. Introduction

Le travail que nous avons effectué a son origine dans l'approfondissement des conditions de dosage des Sulfamides. A la suite de dosages répétés que nous avons effectués sur ces corps, nous avons constaté que la méthode classique conduit à des résultats fort incertains.

On utilise pour ce dosage l'appréciation de la coloration de l'Amino-azoïque obtenu en copulant le sel de Diazonium du Sulfamide avec une Amine de référence. Voyons sommairement en quoi consiste le problème : Considérons pour cela un Sulfamide typique, comme le Sulfanilamide.



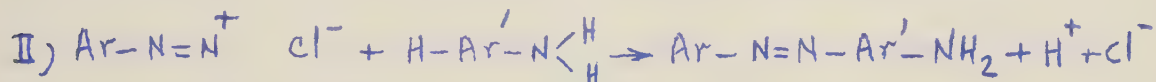
Si on diazote ce dernier, on constate que la diazotation porte exclusivement (ou presque) sur le groupe $-\text{N H}_2$ fixé sur le noyau, à l'exclusion du groupe $-\text{N H}_2$ du groupement $-\text{S O}_2 - \text{N H}_2$.



Réaction de Diazotation

Sel de Diazonium

Le sel de Diazonium ainsi formé est copulé avec une Amine cyclique. On obtient alors un Amino-azoïque coloré dans la réaction (II)



Réaction de copulation

Amino-Azoïque

Dès le départ, nous distinguerons donc les deux réactions de Diazotation (I) et de Copulation (II).

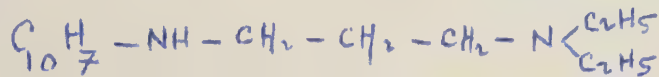
L'appréciation de la coloration de l'Amino-azoïque (généralement coloré en rouge violacé) permet le dosage des Sulfamides.

Ces réactions, en apparence fort simples, ont montré, quand on pénètre dans le détail, beaucoup plus de complexité que ne laissent supposer les schémas précités.

La pratique courante de laboratoire a été indiquée dans des publications antérieures par Marschall (1), Marschall et Liechfield (2), Bratton et Marschall (3) et fixée par l'Institut Pasteur (Lab. de Chimie Thérapeutique).

La diazotation est effectuée par le nitrite de sodium en milieu chlorhydrique.

L'amine de référence utilisée pour la copulation est la $\text{N}\alpha$ Naphtyl-diéthyl-propylène-diamine, préconisée par Tréfouël (4)

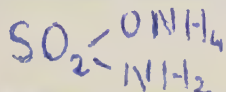


On peut remplacer l'Amino-azoïque par un Oxy-azoïque de coloration jaune-orangée en remplaçant l'amine par un Phénol. PAGET (5) indique le Thymol en milieu alcalin. La technique habituelle emploie des solutions très diluées.

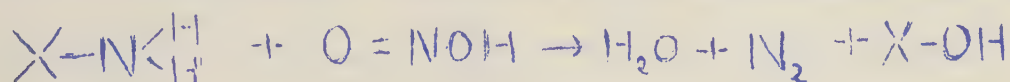
La solution de nitrite est à 1 % de NO_2K (conservation 6 jours).

Il est nécessaire aussi pour les expériences cinétiques de tremper le système et d'arrêter la diazotation à un instant donné.

On utilise dans ce but une solution de Sulfamate d'Ammoniaque



à 5 % de Sulfamate. Celui-ci détruit l'acide nitreux en excès au moment précis de son addition. (Action de NO_2H sur les groupements $-\text{NH}_2$)



Pour l'effet désiré, le Sulfamate est préférable à l'Urée car la destruction de l'acide nitreux est beaucoup plus rapide qu'avec cette dernière. L'élimination de l'excès d'acide nitreux est aussi indispensable car l'excès de cet acide donne avec l'Amine ajoutée pour la copulation un trouble fâcheux provoquant un affaiblissement de coloration de l'Amino-azoïque.

Dans la technique habituelle on arrête la diazotation au bout d'un certain temps par addition de Sulfamate, on copule le sel de Diazonium avec l'amine copulante, et on évalue colorimétriquement la quantité d'Amino-azoïque formé.

On peut faire à ce procédé deux objections importantes :

- a) le dosage colorimétrique est assez imprécis
- b) le temps de diazotation est un peu laissé au hasard.

Ces constatations nous ont amené à perfectionner la méthode de dosage de deux façons :

- a) en remplaçant le dosage colorimétrique par un dosage spectrophotométrique, jadis préconisé par M. TASSILLY (6)
- b) nous avons cherché à nous placer dans les meilleures conditions possibles en ce qui concerne les durées de diazotation.

Ceci nous a amené à faire une étude cinétique complète de la réaction. Ce problème est un problème de cinétique homogène.

La résolution de celui-ci nous a donné la clé du dosage des Sulfamides. Cette étude cinétique a été abordée par un procédé expérimental fort simple que nous décrirons au Chapitre II.

Signalons seulement les principaux résultats obtenus.

Nous avons montré d'abord que, dans les conditions habituelles, la réaction de diazotation apparaît comme une réaction du premier ordre.

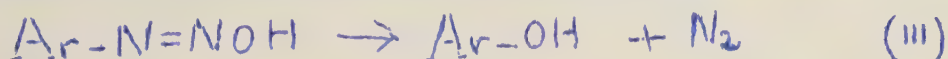
Ce résultat a été vérifié par un très grand nombre d'expériences et ce résultat a de plus été étendu aux amines aromatiques en général, ainsi qu'à leurs dérivés substitués.

Nous avons ensuite étudié l'influence des variations des principaux facteurs de réaction sur les constantes de vitesse (concentrations initiales en amine, en acide nitreux, concentration en ions H^+ , et température) L'étude de l'influence de la température sur les constantes de vitesse nous a conduit à étudier d'une façon nouvelle la cinétique des réactions de diazotation.

En effet une élévation de température donne lieu à deux phénomènes : Elle fait varier la constante de vitesse mais, de plus, elle provoque la décomposition du diazoïque formé.

Cette décomposition du diazoïque avec la température a été étudiée par divers auteurs. Nous signalerons à ce sujet les travaux de Hantzsch (7), de Cannel Cain et Frank Nicoll (8), de Hausser et Muller (9).

Tous ces auteurs sont d'accord pour admettre que cette décomposition s'effectue suivant une loi cinétique du premier ordre, ce qui est fort normal car une seule molécule entre en jeu.



Réaction de décomposition du Diazoïque.

A des températures plus ou moins élevées nous nous trouvons donc en présence du phénomène suivant :

Le diazoïque se forme suivant la réaction (I), et se dissocie en même temps suivant la réaction (III).

Le problème à résoudre est donc le suivant :

Etudier la vitesse de formation d'un composé se détruisant au cours de sa formation suivant une loi de dissociation du premier ordre.

Ce problème général sera étudié complètement du point de vue théorique dans le Chapitre I et précédera l'exposé de nos résultats expérimentaux. Nous voyons donc apparaître tout l'intérêt de ce problème ainsi que le plan de travail que nous avons suivi.

Après l'étude théorique dans le premier chapitre de la formation d'un composé qui se dissocie extemporanément au fur et à mesure de sa formation, nous avons établi dans un second chapitre la cinétique de la réaction de Diazotation des Sulfamides et des Amines aromatiques en général. Le troisième chapitre sera consacré à une explication théorique de ces résultats, et nous permettra une étude structurale des arylamines substituées en nous basant sur les valeurs des constantes de vitesse obtenues. Enfin nous montrerons dans un quatrième chapitre les conséquences analytiques de cette étude qui nous fournira un procédé de diagnose et de dosage des Sulfamides et une méthode cinétique de dosage de l'ion nitreux. Nous terminerons enfin par quelques conclusions générales.

- - - - -

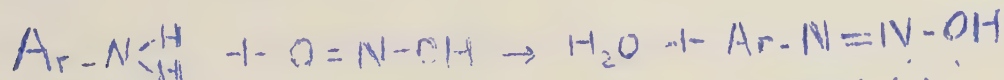
BIBLIOGRAPHIE

- 1) - Marschall. Proc. Soc. Exp. Med. 1937, 36, 422
- 2) - Marschall et Liechfield. Scint. 1939, 88, 85
- 3) - Bratton et Marschall. T. of. Biol. Chem. 1934, 128, 537
- 4) - Trefouel. Bull. Acad. Med. 1941, 124, 546
- 5) - Paget. Bull. Soc. Ch. Biol. 1940, 22, 331
et 1941, 23, 1036
- 6) - Tassilly. Bull. Soc. Chim. Fr. 1920, 27, 19
- 7) - Hantzsch. Ber. 1900, 33, 2517
- 8) - John Cain et Frank Nicoll. Jour. of the Chem. Soc. 1902, LXXXI, 1412
- 9) - Hausser et Muller. Bull. Soc. Chim. 1892, 7, 721
1893, 9, 353
Comptes rendus 1892, 114, 549, 669, 760
et 1438

ETUDE THEORIQUE DE LA CINETIQUE DE DEUX REACTIONS CONSECUTIVES

Ce problème s'est posé dans la formation des composés diazoïques de la façon suivante :

A partir d'une certaine température un diazoïque se décompose en même temps qu'il se forme.



Composé (A)

Réaction (I)

Formation du
diazoïque

Réaction (II)

Composé (B)

Décomposition du
diazoïque

Or nous savons que la réaction (II) est du premier ordre.

Sans spéculer au départ sur l'ordre réel de la réaction (I) nous allons étudier le problème théorique dans les deux cas suivants :

- 1) - La réaction (I) est du premier ordre
- 2) - La réaction (I) est du second ordre.

Ce problème consiste dans l'étude des vitesses des deux réactions (I) et (II) simultanées et dans l'étude de la vitesse résultante, la réaction (II) étant toujours du premier ordre, la réaction (I) pouvant être du premier ou du second ordre.

Nous rappellerons d'abord sommairement les résultats des problèmes suivants :

- a) Etude d'une réaction du premier ordre
- b) Etude d'une réaction du second ordre.

Nous les ferons suivre ensuite des études suivantes :

- c) Etude d'une réaction du premier ordre s'accompagnant d'une réaction simultanée du premier ordre
- d) Etude d'une réaction du second ordre s'accompagnant d'une réaction simultanée du premier ordre.

Remarque : La décomposition des diazoïques s'effectuant toujours d'après une réaction du premier ordre, la réaction (II) est toujours d'ordre un, alors que l'ordre de la réaction (I) est beaucoup plus discuté. Voir Chapitre III, (pages 126 et suivantes).

- a) - Rappel des résultats de l'étude d'une réaction du premier ordre



soit a la quantité initiale du corps A

La vitesse de réaction est à chaque instant proportionnelle à la quantité du corps A présent à cet instant.

Soit x la quantité du corps A décomposé ou si l'on veut celle du corps B formé. Il reste (a-x) du corps A à l'instant t. On a :

$$(I) \quad \frac{dx}{dt} = k (a-x) \quad , \quad k \text{ désignant la constante de vitesse}$$

L'intégration de cette équation donne immédiatement :

$$(II) \quad \text{Log.} \quad \frac{a}{a-x} = k t \quad \text{ou, en passant aux logarithmes décimaux}$$

$$(3) \quad 2,303 \log \frac{a}{a-x} = k t.$$

d'où on tire :

$$(4) \quad x = a (1 - \exp-kt)$$

(Planches I et II)

Vitesse de réaction

$$v = \frac{dx}{dt} = k a \exp-kt$$

b) - Rappel des résultats de l'étude d'une réaction du second ordre



soit a et b les quantités initiales des corps A et B

La vitesse de réaction est proportionnelle aux quantités actuelles (à l'instant t) des corps réagissants, c'est-à-dire à leur produit.

Si x moles de C sont formées à l'instant t, il a disparu x moles de A et x moles de B. Les concentrations actuelles sont donc :

pour A, (a-x), pour B, (b-x).

La vitesse de réaction est donnée par

$$\frac{dx}{dt} = k (a-x) (b-x) \quad (5)$$

Deux cas peuvent se présenter :

1) Les concentrations a et b sont identiques a = b

$$\frac{dx}{dt} = k (a-x)^2 \quad (6)$$

L'intégrale de cette équation est :

$$\frac{x}{a(a-x)} = k t \quad (7)$$

$$D'où \quad x = \frac{k a^2 t}{1+akt} \quad (8)$$

2) Les concentrations initiales de A et de B sont différentes a ≠ b
Dans ce cas l'intégrale de l'équation (5) devient :

$$\frac{1}{b-a} \text{Log.} \frac{a(b-x)}{b(a-x)} = kt \quad (9) \quad \text{en posant } (b-a) = \omega$$

$$x = \frac{ab(1 - e^{-k\omega t})}{a - b e^{-k\omega t}} \quad (10)$$

Remarque : Si b est grand par rapport à a , $b-x$ reste sensiblement constant et très voisin de b . La relation (5) devient alors

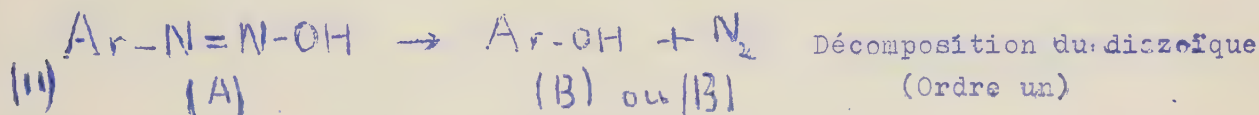
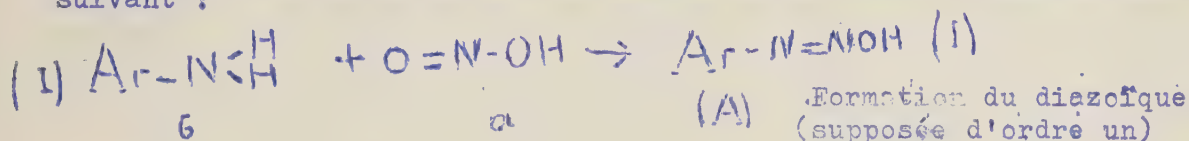
$$\frac{dx}{dt} = k b (a-x) \quad (II)$$

On voit que la réaction apparaît comme du premier ordre mais avec la constante de vitesse $K = kb$

Ces rappels étant posés nous allons aborder le problème de la composition des vitesses de deux réactions simultanées.

c) Etude de la formation d'un composé prenant naissance dans une réaction du premier ordre et se détruisant en même temps dans une réaction du premier ordre.

Dans le cas qui nous occupe, le schéma de ce type de réaction est le suivant :



Nous nous proposons de calculer à chaque instant la proportion d'amine subsistant à l'instant t , soit (3), celle du diazoïque A formé, soit (X), et celle du diazoïque décomposé, ou celle du composé B formé, soit (ξ). Ce problème est facile à traiter complètement par le calcul.

Remarque I - Nous ne nuirons en rien à la généralité du problème en supposant $b = 1$, c'est-à-dire que nous partions d'un mole de l'amine.

Remarque II - Nous pouvons écrire l'équation de conservation des masses, c'est-à-dire que le mole initial d'amine doit se retrouver sous la forme du composé b restant, soit (3) ou sous la forme de composé A, soit (X), ou encore sous la forme de B, soit (ξ), car un mole de A donne un mole de B et un mole de b donne aussi un mole de A. Nous pourrions donc toujours écrire l'équation

$$1 = x + z + \xi \quad (12) \quad \text{exprimant la conservation de la masse}$$

Etude du composé b à l'instant t .

Nous avons désigné par z la quantité de ce composé subsistant à l'instant t . Si u est la quantité de ce composé transformée à cet instant, la quantité initiale étant prise égale à 1, on a :

$$z = 1 - u$$

La réaction (I) étant supposée d'ordre un, on peut écrire :

$$\frac{du}{dt} = k(1-u) \quad (I3)$$

équation qui, intégrée, donne :

$$u = 1 - e^{-kt} \quad (I4)$$

Telle est la quantité du corps b transformée à l'instant t.

La quantité subsistante z est donc :

$$z = (1-u) = e^{-kt} \quad (I4')$$

On voit que z est une fonction exponentiellement décroissante de t.
Planches III et IV.

Etude de la formation du corps A (concentration x)

Ce corps se forme dans la réaction (I) et se détruit simultanément dans la réaction (II).

Sa vitesse d'existence à l'instant t est donc la différence de sa vitesse de formation dans l'équation (I) et de sa vitesse de décomposition dans l'équation (II).

Nous supposons ici formellement que le corps A ne se dissocie pas en redonnant le composé initial b, mais en donnant un nouveau composé B. Désignons toujours par u la quantité du corps A qui existerait à l'instant t, si l'équation (I) se produisait seule.

Sa vitesse de formation est proportionnelle à la quantité de corps b présente à l'instant t, soit $(1-u)$, et l'on a :

$$\frac{du}{dt} = k(1-u) \quad (I3)$$

u désigne encore la quantité de composé b transformé, car un mole de b donne un mole de A.

ou
$$\frac{du}{dt} = k e^{-kt} \quad (I3')$$

(vitesse de formation.)

D'après l'hypothèse faite sur l'ordre de la réaction (II), on a :

$$\frac{du_1}{dt} = k'x \quad (I5)$$

Vitesse de décomposition k' étant la constante de vitesse de l'équation (II).

La vitesse résultante est la différence de ces deux vitesses.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{du}{dt} - \frac{du_1}{dt} = k e^{-kt} - k'x \quad (I6)$$

D'où l'on tire :

$$\frac{dx}{dt} + k'x = k e^{-kt} \quad (I7)$$

Telle est la relation différentielle qui régit la quantité du corps A (concentration x) présente à l'instant t.

C'est une équation différentielle linéaire du premier ordre à coefficients constants, donc faciles à intégrer.

L'équation sans second membre est :

$$\frac{dx}{dt} + k'x = 0$$

Son intégrale est : $x = A e^{-k't} \quad (I8)$

Pour déterminer la constante A, nous appliquerons la méthode de la variation des constantes qui donne ici :

$$e^{-k't} \frac{dA}{dt} = k e^{-kt}$$

$$\frac{dA}{dt} = k e^{(k'-k)t}$$

$$A = \frac{k}{k'-k} e^{(k'-k)t} + C$$

C étant une constante d'intégration

$$x = e^{-k't} \left[\frac{k}{k'-k} e^{(k'-k)t} + C \right] = \frac{k}{k'-k} e^{-kt} + C e^{-k't} \quad (19)$$

C se calcule en écrivant que $x = 0$ pour $t = 0$

On trouve

$$C = -\frac{k}{k'-k}$$

$$C = \frac{k}{k-k'} \quad (20)$$

$$x = \frac{k}{k-k'} (e^{-k't} - e^{-kt}) \quad (21)$$

Pour $k'=0$, on retrouve la valeur de x donnée par une équation de formation du premier ordre.

$$x = 1 - e^{-kt}$$

L'équation

$$x = \frac{k}{k-k'} (e^{-k't} - e^{-kt}) \quad (21) \quad \text{Planche IV}$$

nous montre que x s'exprime par une exponentielle composée.

Etude de la formation du composé B (concentration molaire ξ).

La formation du composé B est régie par l'équation (II).

La concentration de A dans cette équation est $(u-\xi)$, car il s'est formé u moles de A et il en a disparu ξ (1 môle de A donnant 1 môle de B), x étant donnée par la solution de l'équation (I) ou,

$$x = 1 - e^{-kt}$$

D'où

$$\frac{d\xi}{dt} = k'(u-\xi) \quad (22)$$

$$\frac{d\xi}{dt} + k'\xi = k'u = k'(1 - e^{-kt}) \quad (23)$$

L'équation :

$$\frac{d\xi}{dt} + k'\xi = k'(1 - e^{-kt}) \quad (23)$$

donne à chaque instant $\xi = \xi(t)$

Elle régit la formation du corps B.

C'est encore une équation différentielle du premier ordre à coefficients constants avec second membre.

L'intégrale générale de l'équation sans second membre est :

$$\frac{d\xi}{dt} + k'\xi = 0 \quad \text{est : } \xi = B e^{-k't} \quad (24)$$

La constante d'intégration B se détermine encore par la méthode de la variation des constantes.

$$e^{-k't} \frac{dB}{dt} = k'(1 - e^{-kt})$$

$$\frac{dB}{dt} = k'e^{+k't} - k'e^{(k'-k)t}$$

$$B = e^{k't} - \frac{k'}{k'-k} (e^{k'-k)t} + D \quad (25)$$

D désignant une nouvelle constante d'intégration

On en tire :

$$\xi = B e^{-k't} = 1 - \frac{k'}{k'-k} e^{-kt} + D e^{-k't} \quad (26)$$

La valeur de D se trouve en écrivant que $\xi = 0$ pour $t=0$

$$D+1 = \frac{k'}{k'-k} \quad (27)$$

$$D = -\frac{k}{k-k'} \quad (28)$$

On en conclut :

$$\xi = 1 + \frac{k'}{k-k'} e^{-kt} - \frac{k}{k-k'} e^{-k't} \quad (29) \quad \text{Planches III et IV}$$

On retrouve facilement l'équation (29) en écrivant

$$\frac{d\xi}{dt} = k'x, \quad x \text{ étant donné par (21)}$$

Telle est l'équation $\xi = \xi(t)$ donnant ξ à chaque instant.

On voit que ξ s'exprime aussi par une exponentielle composée.

Remarque : Il est facile de vérifier l'équation de conservation des masses.

$$1 = z + x + \xi$$

avec les valeurs trouvées (14) de z , (21) de x , et (29) de ξ

On trouve identiquement :

$$1 = e^{-kt} + \frac{k}{k-k'} (e^{-k't} - e^{-kt}) + 1 + \frac{k'}{k-k'} e^{-kt} - \frac{k}{k-k'} e^{-k't}$$

$$\text{ou } 0 = e^{-kt} - e^{-k't}$$

$$x = \frac{k}{k-k'} (e^{-k't} - e^{-kt}) \quad (21)$$

x est la quantité du composé A formée (ici le sel de diazonium).
Supposons d'abord ce qui s'est toujours présenté expérimentalement

$$k > k'$$

$$\text{ou } k(k-k') > 0$$

Comme $e^{-kt} > e^{-k't}$ ou $e^{-k't} > e^{-kt}$,

x est le produit de deux termes positifs

pour $x = 0$, on a $t = 0$.

Quand t augmente indéfiniment, $e^{-k't} \rightarrow 0$, ainsi que e^{-kt}
d'où $x \rightarrow 0$

Calculons

$$\frac{dx}{dt}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{k-k'} (k e^{-kt} - k' e^{-k't}) \quad (30)$$

La dérivée est positive si :

$$\frac{e^{-kt}}{e^{-k't}} > \frac{k'}{k} \quad \text{ou} \quad k e^{-kt} - k' e^{-k't} > 0$$

$$e^{(k'-k)t} > \frac{k'}{k}$$

$$e^{(k-k')t} < \frac{k}{k'}$$

Planche IV

soit t_m la valeur de t ainsi définie, annulant la dérivée :

$$e^{(k-k')t_m} = \frac{k}{k'} \quad (31) \quad t_m = \frac{\text{Log. } \frac{k}{k'}}{k-k'} \quad (32)$$

Si $t < t_m$ la dérivée est positive

Si $t = t_m$ la dérivée est nulle

Si $t > t_m$ la dérivée est négative

On a alors le tableau de variation suivant :

t	0		t_m		$+\infty$
$\frac{dx}{dt}$	k	$+$	0	$-$	0
x	0	$\nearrow$	x_m	$\searrow$	0

On voit facilement que

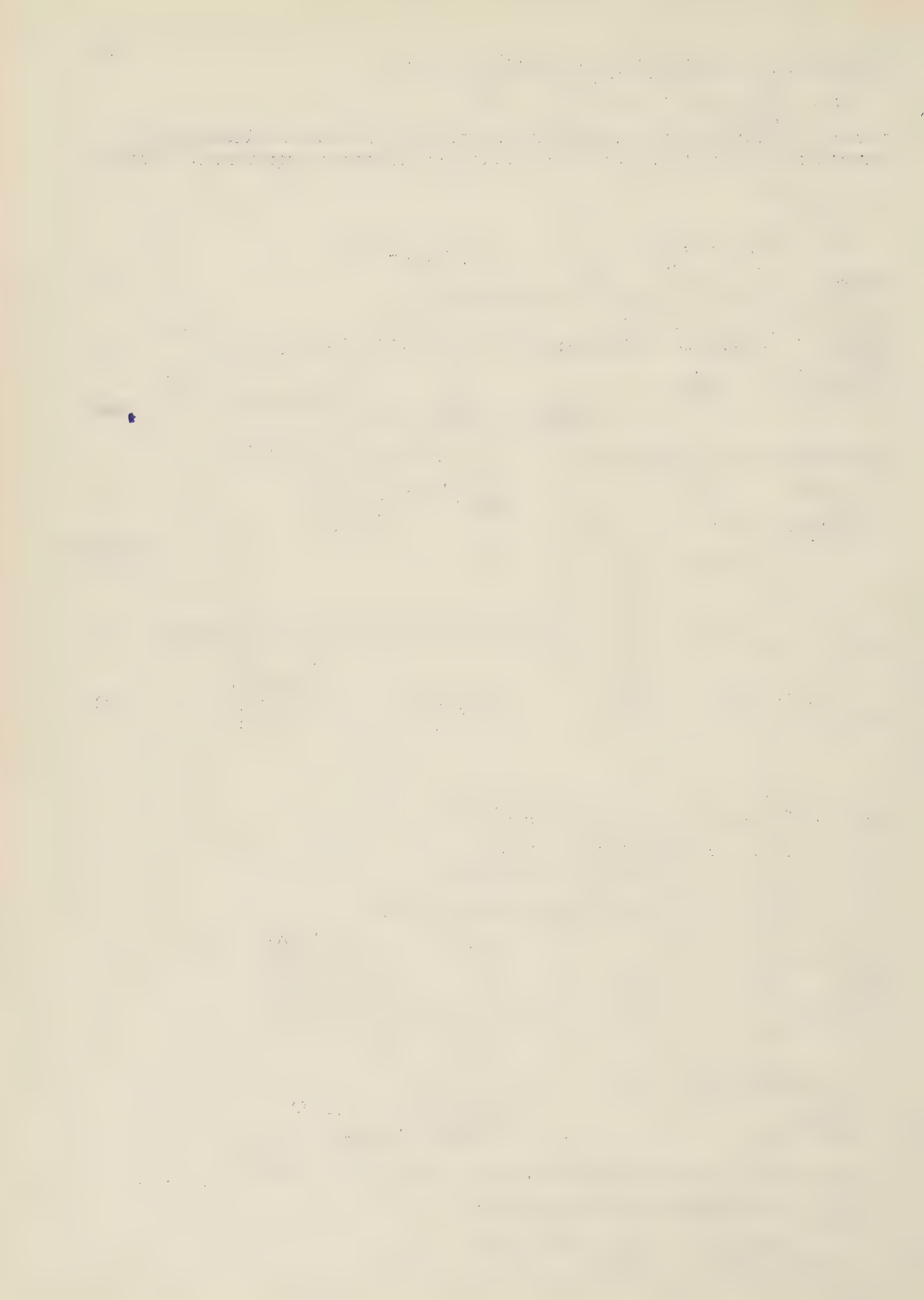
$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_{t=0} = k$$

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_{t=\infty} = 0$$

Il est facile de calculer la valeur x_m de x pour $t = t_m$

t_m est définie par la relation :

$$k e^{-kt_m} = k' e^{-k't_m}$$



$$x_m = \frac{k}{k-k'} \left(e^{-k't_m} - \frac{k'}{k} e^{-kt_m} \right) + e^{-kt_m} = \frac{k'}{k} e^{-k't_m}$$

$$x_m = \frac{k}{k-k'} \left(1 - \frac{k'}{k} \right) e^{-k't_m} = \frac{k}{k-k'} \times \frac{k-k'}{k} e^{-k't_m}$$

Où
$$x_m = e^{-k't_m} \quad (33)$$

Remarque I. Reprenons l'équation
$$x = \frac{k}{k-k'} \left(e^{-k't} - e^{-kt} \right) \quad (2I)$$

La courbe représentative présente un point d'inflexion dont les coordonnées sont aisées à trouver par le calcul.

On a en effet en dérivant l'équation (30),

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{k}{k-k'} \left(k'^2 e^{-k't} - k^2 e^{-kt} \right) \quad (34)$$

$\frac{d^2x}{dt^2}$ s'annule au temps t_i donné par :

$$k'^2 e^{-k't_i} = k^2 e^{-kt_i} \quad \text{ou} \quad e^{(k-k')t_i} = \frac{k^2}{k'^2}$$

$$e^{(k-k')t_i} = \frac{k^2}{k'^2} \quad \text{donne} \quad (k-k')t_i = \text{Log} \frac{k^2}{k'^2} = 2 \text{Log} \frac{k}{k'}$$

$$t_i = \frac{2 \text{Log} \frac{k}{k'}}{k-k'} = 2 t_m \quad (35) \quad \left(t_m \text{ étant l'abscisse du maximum de la courbe } x = x(t) \right)$$

Calculons l'ordonnée x_i correspondante

$$x_i = \frac{k}{k-k'} \left(e^{-k't_i} - \frac{k'^2}{k^2} e^{-kt_i} \right) = \frac{k}{k-k'} \frac{k^2 - k'^2}{k^2} e^{-k't_i}$$

$$x_i = \frac{k+k'}{k} e^{-k't_i} = \frac{k+k'}{k} e^{-2k't_m} \quad \text{D'après} \quad (35)$$

$$x_i = \frac{k+k'}{k} e^{-2k't_m} = \frac{k+k'}{k} x_m^2 \quad (36)$$

On peut aussi calculer la pente de la courbe au point d'inflexion, on trouve

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_i = -k' e^{-x_m^2} \quad (37)$$

Remarque II. En calculant les dérivées successives de la fonction $x = x(t)$, on trouve que la dérivée d'ordre n s'annule pour

$$t_n = n t_m \quad (38)$$

et que l'ordonnée correspondante est :

$$x_n = \left(1 + \frac{k'}{k} + \frac{k'^2}{k^2} + \dots + \frac{k'^{n-1}}{k^{n-1}} \right) x_m \quad (39)$$

Remarque III. L'équation (21) nous montre que, pour de très petites valeurs de t , (k' étant en général petit par rapport à k)

$$x \approx \frac{k}{k-k'} (1 - e^{-kt}) \quad \text{car } e^{-k't} \text{ est très voisin de 1.}$$

De plus,

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_0 = k$$

La courbe $x = x(t)$ part donc initialement comme s'il n'y avait pas décomposition. Vers la fin de l'opération, au contraire, le terme en

e^{-kt} tend vers zéro beaucoup plus rapidement que le terme, en

$e^{-k't}$ pour la même raison. La courbe $x = x(t)$ se confond donc au début de l'opération avec la courbe représentative de l'équation (I) de

formation seule, et à la fin de l'opération avec la courbe de décomposition pure représentant l'équation (II).

Si le terme $\frac{k}{k-k'}$ n'est pas trop différent de un, on pourra donc trouver expérimentalement le coefficient k au début de la courbe $x = x(t)$ et le coefficient k' sur la fin de la courbe correspondante.

Remarque IV. Ceci nous conduit au problème suivant :

Peut-on calculer les constantes de vitesse des équations (I) et (II), soit k et k' à partir des données expérimentales ?

Les coordonnées du maximum de la courbe $x = x(t)$ sont :

$$t_m = \frac{\text{Log} \frac{k}{k'}}{k - k'} \quad x_m = e^{-k' t_m}$$

On en déduit : $-k' t_m = \text{Log} x_m$

ou, en introduisant K' défini par : $k' = 2,303 K'$

$$-K' t_m = \log_{10} x_m \quad (40)$$

$$2 - K' t_m = 2 + \log_{10} x_m = \log_{10} 100 x_m$$

$$K' t_m = 2 - \log_{10} 100 x_m = 2 \quad (41)$$

$$\frac{\eta}{t_m} = K' \quad \text{en posant}$$

$$\eta = 2 - \log_{10} 100 x_m$$

On a ainsi K' , connaissant x_m et t_m

On a ensuite, en posant : $k = 2,303 K$

$$t_m = \frac{2,303 \log_{10} k/k'}{2,303 (K - K')}$$

$$t_m = \frac{\log_{10} \frac{K}{K'}}{K - K'}$$

Cette équation se transforme en

$$K t_m - K' t_m = \log_{10} \frac{K}{K'} = \log_{10} \frac{K t_m}{\eta} = \log_{10} K t_m - \log_{10} \eta$$

$$\text{ou } K t_m - \eta = \log_{10} K t_m - \log_{10} \eta$$

$$\text{ou } K t_m - \log_{10} K t_m = \eta - \log_{10} \eta \quad \dots \quad (42)$$

Posons : $K t_m = y$

L'équation $y - \log y = \eta - \log \eta$

nous donnera y en fonction de η , c'est-à-dire de x_m

Elle nous montre qu'il doit exister deux valeurs de y donnant la même valeur à la fonction

$$z = y - \log y. \quad (43)$$

On le voit d'ailleurs facilement en étudiant les variations de celle-ci.

$$z = y - \log_{10} y = y - \frac{\log_e y}{2,303}$$

$$\frac{dz}{dy} = 1 - \frac{1}{2,303} y \quad (44)$$

Pour y positif

$$\frac{dz}{dy} > 0 \quad \text{si} \quad 1 - \frac{1}{2,303 y} > 0$$

$$y > \frac{1}{2,303}$$

$$\text{ou } y > 0,434$$

La valeur de z correspondante est :

$$z = 0,434 - \log_{10} 0,434 = 0,797 \quad (45)$$

V. Planche V

On a donc le tableau de variation suivant :

z	0	0,434	$+\infty$
$\frac{dx}{dt}$	$-\infty$	0	$+\infty$
x	$+\infty$	0,797	$+\infty$

En coupant la courbe représentative par la droite $z = C$ ste, on obtient deux valeurs de y vérifiant $z = C$ ste.

Une de ces valeurs est inférieure à 0,434, l'autre lui est supérieure. La plus petite de ces valeurs correspond à η , l'autre à $K t_m$

Remarque V - Résolvons encore une dernière question :

Nous avons vu que t_m s'exprime en fonction de k et k'

Or, on a :

$$x_m = e^{-k' t_m}$$

On peut aussi montrer que x_m s'exprime facilement aussi en fonction de k et k' . Si on pose

$$\frac{k}{k'} = h, \quad \text{on a} \quad \text{Log. } x_m = \frac{\text{Log } h}{1-h} \quad (46)$$

Etude de la variation de la fonction $\xi = \xi(t)$

L'équation (29) nous a donné :

$$\xi = 1 + \frac{k'}{k \cdot k'} e^{-kt} - \frac{k}{k-k'} e^{-k't} \quad (29)$$

Pour $t = 0$, on a $\xi = 0$

Pour t infini, on a $\xi = 1$

Calculons la dérivée $\frac{d\xi}{dt}$

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{k k'}{k-k'} e^{-kt} + \frac{k k'}{k-k'} e^{-k't} = \frac{k \cdot k'}{k-k'} (e^{-k't} - e^{-kt}) \quad (47)$$

$$\text{ou} \quad \frac{d\xi}{dt} = k' x \quad (48)$$

Or nous avons vu que x est toujours positif.

Donc, $\frac{d\xi}{dt}$ est toujours positive.

La fonction $\xi = \xi(t)$ est donc une fonction toujours croissante de t .

$$\left(\frac{d\xi}{dt} \right)_0 \text{ est nulle, car } x = 0 \text{ pour } t = 0$$

La courbe représentative (voir figure VI) présente un point d'inflexion pour

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} = 0 \quad \text{Or} \quad \frac{d\xi}{dt} = k'x \quad \frac{d^2\xi}{dt^2} = k' \frac{dx}{dt}$$

$$\text{D'où } \frac{d^2\xi}{dt^2} \text{ s'annule en même temps que } \frac{dx}{dt}$$

Le point d'inflexion est donné pour $t_i = t_m$ (Voir planche VI)

La courbe $\xi = \xi(t)$ présente un point d'inflexion quand la courbe $x = x(t)$ présente son maximum.

Cela était facile à prévoir physiquement. En effet $\frac{d\xi}{dt}$ vitesse de fer-

mation de B, est par hypothèse proportionnelle à la quantité de corps A existant à l'instant t .

Quand cette quantité est maxima (x_m et t_m), $\frac{d\xi}{dt}$ est maximum.

Donc $\frac{d^2\xi}{dt^2}$ est nul.

Donc $\frac{d\xi}{dt}$ croît jusqu'au temps t_m où x est maximum puis elle décroît ensuite en tendant vers zéro.

Remarque :

On peut démontrer facilement que $\frac{d\xi}{dt} = k'x$ sans calculer cette quantité.

En effet x est donné par l'équation (17)

$$\frac{dx}{dt} + k'x = k e^{-kt}$$

et ξ par l'équation (23)

$$\frac{d\xi}{dt} + k'\xi = k'(1 - e^{-kt}) \quad (23)$$

Dérivons cette dernière équation par rapport à t . On a :

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} + k' \frac{d\xi}{dt} = k k' e^{-kt}$$

Remplaçons $k e^{-kt}$ par sa valeur tirée de (17). On trouve :

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} + k' \frac{d\xi}{dt} = k \left(\frac{dx}{dt} + k'x \right)$$

$$\left(\frac{d^2\xi}{dt^2} - k' \frac{dx}{dt} \right) + k \left(\frac{dx}{dt} - k'x \right) = 0 \quad (49)$$

Cette équation est vérifiée par $\frac{d\xi}{dt} = k'x$

(Cette relation est d'ailleurs évidente car elle exprime la vitesse de formation du composé B à partir du composé A (réaction du premier ordre), ce qui entraîne :

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} = k' \frac{dx}{dt}$$

Pour terminer nous allons calculer l'ordonnée du point d'inflexion en fonction de x_m (car $t_i = t_m$),

t_m est défini par

$$k e^{-kt_m} = k' e^{-k't_m}$$

$$e^{-kt_m} = \frac{k'}{k} e^{-k't_m} \quad (50)$$

Remplaçons e^{-kt_m} par cette valeur dans (29). On obtient

$$\xi_i = 1 - \frac{k'}{k-k} \frac{k'}{k} e^{-k't_m} + \frac{k}{k'-k} e^{-k't_m}$$

$$\xi_i = 1 + \left[\frac{k'}{k'-k} - \frac{k'^2}{k(k'-k)} \right] e^{-k't_m} = 1 + \frac{k^2 - k'^2}{k(k'-k)} e^{-k't_m}$$

$$\xi_i = 1 - \frac{k+k'}{k} e^{-k't_m} = 1 - \frac{k+k'}{k} x_m \quad (51)$$

Remarque : Examinons l'équation (29)

$$\xi = 1 + \frac{k'}{k-k'} e^{-kt} - \frac{k}{k-k'} e^{-k't}$$

Si k' est très petit par rapport à k , $\frac{k'}{k-k'}$ est très petit et

$\frac{k}{k-k'}$ est très voisin de 1.

On pourra alors prendre pour ξ la valeur $1 - e^{-k't}$

Ceci représente le taux du composé obtenu dans une réaction du premier ordre.

où k est la constante de vitesse de la réaction.
On aura assez rapidement

-17-

$$\xi = 1 - \frac{k}{k-k'} e^{-k't}$$

$$\xi \rightarrow 1 - e^{-k't}$$

Si $\frac{k}{k-k'}$ est assez voisin de 1,

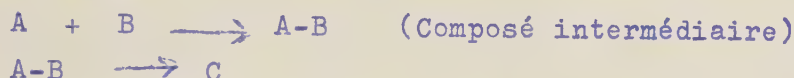
Donc, à partir d'un temps assez court, la réaction résultante de (I) et (II) apparaîtra du premier ordre avec comme constante de vitesse celle de la réaction (II).

Cette remarque nous sera très utile pour interpréter l'ordre de la réaction de formation d'un composé diazoïque non suivie de décomposition.

En effet si une réaction est de la forme

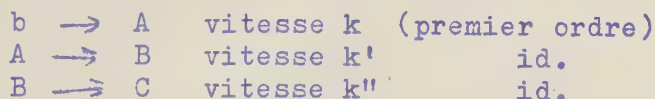


et apparaît comme du premier ordre, alors que dans l'équation stoechiométrique deux molécules entrent en jeu, nous serons conduits à la décomposer en deux :



Si la première de ces réactions est pratiquement instantanée, la réaction globale, résultante des deux réactions considérées, apparaîtra du premier ordre.

Remarque : On démontrerait de la même façon que si l'on considère le système suivant :



la vitesse de formation de C de même que les concentrations de A et de B sont des sommes de fonctions exponentielles.

Si η est la concentration de C , on a : $\eta = 1 + \alpha e^{-kt} + \beta e^{-k't} + \gamma e^{-k''t}$

Avec les notations précédentes, on aura toujours la relation

$$1 = \alpha + \beta + \gamma + \eta$$

La courbe $\eta = \eta(t)$ a la même forme que la courbe $\xi = \xi(t)$ précédente.

Cette proposition est généralisable.

Remarque : Supposons maintenant que k' soit très grand par rapport à k . Dans la valeur (29) de ξ , $\frac{k}{k-k'}$ tend vers -1.

Le rapport $\frac{k}{k-k'}$ est très petit. Comme de plus le terme en $e^{-k't}$

est rapidement évanescent, le dernier terme rend très rapidement vers zéro.

ξ tend vers $1 - e^{-kt}$. L'apparence sera encore celle d'une réaction du premier ordre. Tout se passe comme si la réaction (I) se produisait seule. La constante de vitesse sera égale à k .
(Cette remarque explique la phase d'induction que certains auteurs trou-

vent au début d'une réaction du premier ordre quand deux moles différents entrent en réaction. cf. Charles. Diplôme d'Etudes Poitiers 1953 P.15 et Graphique p. III courbe II.)

Nous avons dans tous nos calculs considéré le cas où $k > k'$.

Le cas où $k < k'$ se traite exactement de la même façon.

La formule (21) donnant x est toujours valable.

La variation de x s'étudie de la même façon et conduit à des résultats identiques.

Il en est de même pour la formule (29) donnant ξ , la variation de ξ reste aussi identique.

Reste à étudier le cas particulier $k = k'$

Les formules (21) et (29) n'ont plus de sens.

Pour avoir x , il faut remonter à l'équation (17)

$$\frac{dx}{dt} + k'x = ke^{-kt}$$

$$x = Ae^{-k't} \quad e^{-kt} \frac{dA}{dt} = ke^{-kt} \quad \text{car } k = k' \quad \frac{dA}{dt} = k$$

$$A = kt + B$$

$$x = (kt + B)e^{-kt}$$

$$x = kte^{-kt}$$

B se détermine en écrivant que $x = 0$, pour $t = 0$. D'où $B = 0$.

Variation de x dans ce cas

Pour $t = 0$, $x = 0$

Pour $t \rightarrow +\infty$ $x \rightarrow 0$ En effet,

$$x \rightarrow \frac{\infty}{\infty}$$

Pour t infini, te^{-kt} se comporte comme

$$\frac{1}{ke^{kt}}$$

$$\text{Pour } t \rightarrow \infty \quad \frac{1}{ke^{kt}} \rightarrow 0$$

$$\frac{dx}{dt} = k(e^{-kt} - kte^{-kt}) = ke^{-kt}(1 - kt)$$

$$\frac{dx}{dt} = 0 \quad \text{pour} \quad e^{-kt} = 0 \quad (t = \infty) \quad \text{et pour } t_m = \frac{1}{k}$$

On aura donc encore un maximum de x pour la valeur $t_m = \frac{1}{k}$

$$\text{Alors, } x_m = \frac{k}{k} e^{-1} = \frac{1}{e}$$

Pour avoir ξ , il faut remonter à l'équation (23) (pour $k = k'$)

$$\frac{d\xi}{dt} + k\xi = k(1 - e^{-kt}) \quad (23') \quad \xi = Be^{-kt} \quad (24')$$

$$e^{-kt} \frac{dB}{dt} = k(1 - e^{-kt}) \quad \frac{dB}{dt} = ke^{kt}(1 - e^{-kt}) = k(e^{kt} - 1)$$

$$B = e^{kt} - kt + 0$$

$$\xi = 1 - kt e^{-kt} + 0 e^{-kt}$$

D se détermine en écrivant que $\xi = 0$ pour $t = 0$

$$\xi_{t=0} = 1 + D e^{-kt} = 1 + D = 0 \quad D = -1$$

$$\xi = 1 - e^{-kt} (1 + kt)$$

Variation de ξ

Pour $t = 0$ $\xi = 0$

Pour $t \rightarrow \infty$ $\xi \rightarrow 1$

$$\frac{d\xi}{dt} = k e^{-kt} - k e^{-kt} + k^2 t e^{-kt} = k^2 t (e^{-kt})$$

$\frac{d\xi}{dt}$ est toujours positive

ξ est une fonction toujours croissante de t

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} = k^2 (e^{-kt} - kt e^{-kt}) = k^2 e^{-kt} (1 - kt)$$

$\frac{d^2\xi}{dt^2}$ s'annule pour $t_i = \frac{1}{k}$, c'est-à-dire encore pour t_m

On voit que dans les 3 cas

$$k > k'$$

$$k = k'$$

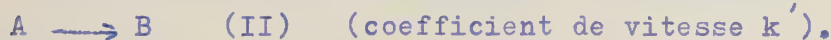
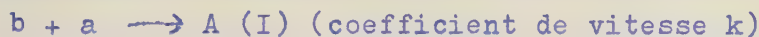
$$k < k'$$

la forme des courbes $x=x(t)$

ξ et $\xi = \xi(t)$ est la même.

D. Etude de la formation d'un composé prenant naissance dans une réaction du second ordre et se détruisant dans une réaction du premier.

Nous employons les mêmes notations que celles de la page (6)



La seule différence est que la réaction (I) est supposée du second ordre. Nous prendrons $(b) = 1$ à l'origine. Nous supposerons aussi $b > a$. Autrement dit nous prendrons conventionnellement égale à 1 la plus grande des deux quantités a ou b .

Nous nous proposons encore de calculer à chaque instant les quantités présentes de ζ , soit z , celle de A, soit x , et celle de B, soit ξ

En application de la remarque (II) page 6, nous écrirons encore

$$1 = z + x + \xi$$

Désignons toujours par u la quantité du corps (b) transformé en A dans l'équation (I). On a

$$z = 1 - u$$

Etablissement des équations du problème

Nous aurons ici deux cas à distinguer :

1) $a \neq b$. Les concentrations initiales de a et de b sont inégales.

2) $a = b$. Les concentrations initiales de a et de b sont égales.

1er cas. $a \neq b$

a) Etude du composé restant b (concentration z)

$$z = 1 - u$$

u étant donné par l'équation (I). Cinétiquement pour une réaction du second ordre,

$$\frac{du}{dt} = k(1-u)(a-u)$$

Equ. analogue à l'équation (5) page 5

En posant $k \times (1-a) = \omega$

$\omega > 0$ car $1 > a$

$$u = \frac{a(1 - e^{\omega t})}{a - e^{\omega t}} \quad (52)$$

$$z = 1 - u = \frac{(1-a)e^{\omega t}}{e^{\omega t} - a} \quad (53)$$

ou en posant $e^{\omega t} = y$, $z = \frac{(1-a)y}{y-a}$ (54)

L'étude de cette fonction montre que z est une fonction décroissante de t , qui part de la valeur 1 pour $t = 0$, et décroît jusqu'à $1-a$ pour des temps très grands.

b) Etude de la formation du composé A (concentration x)

A se forme dans l'équation (I) bimoléculaire suivant la loi

$$\frac{dx}{dt} = k(a-u)(1-u)$$

Iu étant donné par la valeur précédente (52)

et se décompose suivant la réaction (II) du premier ordre, c'est-à-dire suivant

$$\frac{dx}{dt} = -k'x$$

La vitesse résultante de formation de A est donc :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-u)(1-u) - k'x \quad (55)$$

$$\frac{dx}{dt} + k'x = ka(1-a)^2 \frac{e^{\omega t}}{(e^{\omega t} - a)^2} \quad (56) \quad \text{avec } 1-u = \frac{(1-a)e^{\omega t}}{e^{\omega t} - a}$$

$$a-u = \frac{a(1-a)}{e^{\omega t} - a}$$

Telle est l'équation régissant la formation du composé A.

c) Etude de la formation du composé B (concentration ξ).

On a toujours, la réaction (II) étant du premier ordre :

$$\frac{d\xi}{dt} = k'(u - \xi)$$

$$\frac{d\xi}{dt} + k'\xi = k'u \quad (57) \quad \text{avec} \quad u = \frac{a(e^{\omega t} - 1)}{(e^{\omega t} - a)}$$

L'équation différentielle donnant ξ est donc :

$$\frac{d\xi}{dt} + k'\xi = k'a \frac{(e^{\omega t} - 1)}{e^{\omega t} - a} \quad (58)$$

Telle est l'équation donnant ξ

2ème cas.

$$a = b$$

Les équations se trouvent comme dans le cas précédent.

Dans ce cas, u est donné par la relation (8) page 5, si $a = b = 1$

$$u = \frac{ka^2t}{1 + akt}$$

$$u = \frac{kt}{1 + kt}$$

On a alors,

$$z = 1 - u = \frac{1}{1 + kt} \quad (59)$$

La relation donnant x devient

$$\frac{dx}{dt} + k'x = \frac{k}{(1 + kt)^2} \quad (60)$$

et la relation donnant ξ revient

$$\frac{d\xi}{dt} + k'\xi = \frac{kk't}{1 + kt} \quad (61)$$

Intégration des équations du problème

1er cas : $a \neq b$

Nous commencerons par l'étude du composé (B) (concentration ξ)

L'équation différentielle du problème est l'équation (58)

$$\frac{d\xi}{dt} + k'\xi = k'a \frac{e^{\omega t} - 1}{e^{\omega t} - a} \quad (58)$$

C'est une équation différentielle du premier ordre à coefficients constants avec second membre.

L'équation sans second membre s'intègre de suite et donne :

$$\xi = D e^{-k't} \quad (62)$$

La méthode de la variation des constantes donne ensuite

$$e^{-k't} \frac{dD}{dt} = k'a \frac{e^{\omega t} - 1}{e^{\omega t} - a}$$

Posons $e^{\omega t} = y$ $e^t = y^{\frac{1}{\omega}}$ $e^{k't} = y^{\frac{k'}{\omega}}$ $dy = \omega e^{\omega t} dt = \omega y dt$

On a $1 < y < +\infty$

$$\frac{dD}{dt} = k'a e^{k't} \frac{e^{\omega t} - 1}{e^{\omega t} - a} \quad (63)$$

$$dD = k'a \frac{y^{\frac{k'}{\omega}} (y-1)}{y-a} \frac{dy}{\omega y} = \frac{k'a}{\omega} y^{\frac{k'}{\omega}-1} \frac{y-1}{y-a} dy$$

$$D = k'a \left[\int \frac{y^{\frac{k'}{\omega}}}{y-a} dy - \int \frac{y^{\frac{k'}{\omega}-1}}{y-a} dy \right] + \text{cte} \quad (64)$$

La solution du problème se ramène au calcul des intégrales

$$J_n = \int \frac{y^n}{y-a} dy \quad (65)$$

où l'on pose $\frac{k'}{\omega} = n$

Ce sont des intégrales de différentielles binômes intégrables par les fonctions élémentaires, si n est rationnel.

On a

$$\xi = n a y^{-n} [J_n - J_{n-1}] + \text{cte} \quad (66)$$

La constante d'intégration se calcule en écrivant que $\xi = 0$ pour $t = 0$

On trouve

$$\xi = n a y^{-n} [J_n - J_{n-1} - J_n^0 + J_{n-1}^0] \quad (67)$$

les J_n^0 désignant les valeurs des intégrales J_n pour $t = 0$ ou $y = 1$.

Calcul des Intégrales J_n

$$J_n = \int \frac{y^n}{y-a} dy \quad (65)$$

$$J_n = \int \frac{y^{n-1} y dy}{y(1 - \frac{a}{y})} = \int \frac{y^{n-1}}{1 - \frac{a}{y}} dy$$

comme $a < 1$ et $y \geq 1$

Développons en série l'expression

-23-

$$\frac{1}{1-\frac{a}{y}} = 1 + \frac{a}{y} + \frac{a^2}{y^2} + \dots + \frac{a^{n-1}}{y^{n-1}} + \frac{a^n}{y^n} + \dots$$

$$J_n = \int y^{n-1} \left[1 + \frac{a}{y} + \frac{a^2}{y^2} + \dots + \frac{a^{n-1}}{y^{n-1}} + \frac{a^n}{y^n} + \dots \right] dy$$

$$J_n = \int \left(y^{n-1} + a y^{n-2} + a^2 y^{n-3} + \dots + a^{n-1} + \frac{a^n}{y} + \frac{a^{n+1}}{y^2} + \dots \right) dy$$

$$J_n = \frac{y^n}{n} + a \frac{y^{n-1}}{n-1} + a^2 \frac{y^{n-2}}{n-2} + \dots + a^{n-1} y + a^n \int \frac{1}{y} \left(1 + \frac{a}{y} + \frac{a^2}{y^2} + \dots \right) dy$$

Or

$$\int \frac{1}{y} \left(1 + \frac{a}{y} + \dots + \frac{a^n}{y^n} + \dots \right) dy = \int \frac{dy}{y(1-\frac{a}{y})} = \int \frac{dy}{y-a} = \text{Log}(y-a)$$

d'où

$$J_n = \frac{y^n}{n} + a \frac{y^{n-1}}{n-1} + \frac{y^{n-2}}{n-2} + \dots + a^{n-1} y + a^n \text{Log}(y-a) \quad (68)$$

et

$$J_{n-1} = \frac{y^{n-1}}{n-1} + a \frac{y^{n-2}}{n-2} + a^2 \frac{y^{n-3}}{n-3} + \dots + a^{n-2} y + a^{n-1} \text{Log}(y-a) \quad (69)$$

$$J_n - J_{n-1} = \frac{y^n}{n} + \frac{a-1}{n-1} y^{n-1} + \frac{a(a-1)}{n-2} y^{n-2} + \dots + a^{n-2} (a-1) y + a^{n-1} (a-1) \text{Log}(y-a) \quad (70)$$

$$\xi = n a y^{-n} \left[\frac{y^n}{n} + \frac{a-1}{n-1} y^{n-1} + \frac{a(a-1)}{n-2} y^{n-2} + \dots + a^{n-2} (a-1) y + a^{n-1} (a-1) \text{Log}(y-a) - J_n^0 + J_{n-1}^0 \right] \quad (71)$$

Nous étudierons plus loin la variation de ξ en fonction de t .
Nous allons d'abord étudier la formation du composé A.

Etude de la formation du composé A (concentration x)

Celle-ci est régie par l'équation différentielle

$$\frac{dx}{dt} + k'x = k a (1-a)^2 \frac{e^{\omega t}}{(e^{\omega t} - a)^2} \quad (56)$$

C'est encore une équation différentielle du premier ordre à coefficients constants avec second membre.

L'intégrale de l'équation sans second membre est

$$x = C e^{-k't} \quad (72)$$

C est donné par la méthode de la variation des constantes,

$$e^{-k't} \frac{dC}{dt} = k a (1-a)^2 \frac{e^{\omega t}}{(e^{\omega t} - a)^2}$$

$$dC = k a(1-a)^2 \frac{e^{k't} e^{\omega t}}{(e^{\omega t} - a)^2} dt$$

Le changement de variables, utilisé au paragraphe précédent nous donne :

$$dC = k a(1-a)^2 \frac{y^{\frac{k'}{\omega}}}{(y-a)^2} \frac{dy}{\omega} \quad \text{avec} \quad \omega = k(1-a)$$

$$dC = a(1-a) \frac{y^{\frac{k'}{\omega}}}{(y-a)^2} dy \quad (73)$$

$$C = a(1-a) \int \frac{y^{\frac{k'}{\omega}}}{(y-a)^2} dy + \text{cte} \quad (74)$$

Si on pose $\frac{k'}{\omega} = n$ et en désignant par I_n l'intégrale

$$I_n = \int \frac{y^n}{(y-a)^2} dy \quad (75)$$

$$C = a(1-a) (I_n - I_n^0) \quad (76)$$

I_n^0 désignant la valeur de I_n
pour $t = 0$, ou $y = 1$.

$$\text{D'où : } x = a(1-a) y^{-n} (I_n - I_n^0) \quad (77)$$

Le calcul se ramène donc à celui des intégrales I_n .

Ce sont encore des intégrales de différentielles binomes, intégrables par les fonctions élémentaires, si n est rationnel.

Etude des Intégrales I_n $I_n = \int \frac{y^n}{(y-a)^2} dy$

On peut facilement ramener le calcul des intégrales I_n à celui des intégrales J_n . Pour cela intégrons I_n par parties en posant

$$u = y^n \quad dv = \frac{dy}{(y-a)^2} \quad du = n y^{n-1} \quad v = -\frac{1}{y-a}$$

$$I_n = uv - \int v du = -\frac{y^n}{y-a} + n \int \frac{y^{n-1}}{y-a} dy \quad \text{ou} \quad I_n = -\frac{y^n}{y-a} + n J_{n-1} \quad (78)$$

Or, -25-

$$J_{n-1} = \frac{y^{n-1}}{n-1} + \frac{a y^{n-2}}{n-2} + \frac{a^2 y^{n-3}}{n-3} + a^{n-2} y + a^{n-1} \text{Log}(y-a) \quad (69)$$

D'où, $I_n = -\frac{y^n}{y-a} + \frac{n y^{n-1}}{n-1} + n a \frac{y^{n-2}}{n-2} + n a^2 \frac{y^{n-3}}{n-3} + \dots$

$$+ n a^{n-2} y + n a^{n-1} \text{Log}(y-a) \quad (79)$$

On peut d'ailleurs calculer directement I_n par un développement en série

$$I_n = \int \frac{y^n}{(y-a)^2} dy$$

Développons en série $\frac{1}{(y-a)^2}$ comme $a < 1$ et $y > 1$

$$\int \frac{dy}{(y-a)^2} = -\frac{1}{y-a} = -\frac{1}{y(1-\frac{a}{y})} = -\frac{1}{y} \left(1 + \frac{a}{y} + \frac{a^2}{y^2} + \dots + \frac{a^n}{y^n} + \dots \right)$$

$$\int \frac{dy}{(y-a)^2} = -\left[\frac{1}{y} + \frac{a}{y^2} + \frac{a^2}{y^3} + \dots + \frac{a^{n-1}}{y^n} + \frac{a^n}{y^{n+1}} + \frac{a^{n+1}}{y^{n+2}} + \dots \right]$$

D'où, en dérivant les deux membres :

$$\frac{1}{(y-a)^2} = \frac{1}{y^2} + \frac{2a}{y^3} + \frac{3a^2}{y^4} + \dots + \frac{(n-1)a^{n-2}}{y^n} + \frac{n a^{n-1}}{y^{n+1}}$$

$$+ \frac{(n+1)a^n}{y^{n+2}} + \frac{(n+2)a^{n+1}}{y^{n+3}} + \dots$$

$$\frac{y^n}{(y-a)^2} = y^{n-2} + 2a y^{n-3} + 3a^2 y^{n-4} + \dots + (n-1)a^{n-2} y$$

$$+ \frac{n a^{n-1}}{y} + \frac{(n+1)a^n}{y^2} + \frac{(n+2)a^{n+1}}{y^3} + \dots$$

$$I_n = \int \frac{y^n}{(y-a)^2} dy = \frac{y^{n-1}}{n-1} + \frac{2a y^{n-2}}{n-2} + \frac{3a^2 y^{n-3}}{n-3} + \dots + (n-1)a^{n-2} y$$

$$+ \int \left(\frac{n a^{n-1}}{y} + \frac{(n+1)a^n}{y^2} + \frac{(n+2)a^{n+1}}{y^3} + \dots \right) dy \quad (80)$$

Soit R la dernière intégrale:

$$R = \int \left(\frac{n a^{n-1}}{y} + \frac{(n+1)a^n}{y^2} + \frac{(n+2)a^{n+1}}{y^3} + \dots \right) dy$$

$$R = \int n a^{n-1} \left[\frac{1}{y} + \frac{a}{y^2} + \frac{a^2}{y^3} + \dots + \frac{a^{n-1}}{y^n} + \dots \right] dy + a^{n-1} \int \left[\frac{a}{y^2} + \frac{2a^2}{y^3} + \dots \right] dy$$

$$\begin{aligned}
 R &= \int n a^{n-1} \left[\frac{1}{y} \left(1 + \frac{a}{y} + \frac{a^2}{y^2} + \dots + \frac{a^{n-1}}{y^{n-1}} + \dots \right) \right] dy \\
 &\quad + a^{n-1} \int \left(\frac{a}{y^2} + \frac{2a^2}{y^3} + \frac{3a^3}{y^4} + \dots \right) dy \\
 R &= n a^{n-1} \int \frac{dy}{y-a} - a^{n-1} \left(\frac{a}{y} + \frac{a^2}{y^2} + \frac{a^3}{y^3} + \dots + \frac{a^n}{y^n} + \dots \right) \\
 R &= n a^{n-1} \text{Log}(y-a) - a^{n-1} \left(\frac{a}{y} + \frac{a^2}{y^2} + \frac{a^3}{y^3} + \dots + \frac{a^n}{y^n} + \dots \right) \\
 \text{or } \frac{a}{y} + \frac{a^2}{y^2} + \frac{a^3}{y^3} + \dots + \frac{a^n}{y^n} + \dots &= \frac{y}{y-a} - 1 = \frac{a}{y-a} \\
 \text{D'où } R &= n a^{n-1} \text{Log}(y-a) - \frac{a^n}{y-a} \quad (81)
 \end{aligned}$$

Portant cette valeur dans (70), on a :

$$I_n = \frac{y^{n-1}}{n-1} + \frac{2a y^{n-2}}{n-2} + \frac{3a^2 y^{n-3}}{n-3} + \dots + (n-1) a^{n-2} y + n a^{n-1} \text{Log}(y-a) - \frac{y^n}{y-a} \quad (82)$$

On peut montrer que les deux développements (79) et (82) en série de I_n sont égaux à une constante près (ce qui provient du fait que nous n'avons pas tenu compte de la constante d'intégration).

Nous avons donc le développement de I_n à une constante près.

Nous allons maintenant vérifier la loi de la conservation de la matière et établir une formule permettant le calcul des J_n par récurrence, donc aussi des I_n , grâce à la relation (78).

Vérification de la loi de conservation des masses

Il faut retrouver l'équation. :

$$1 = z + x + \xi \quad \text{avec} \quad u = 1 - z = x + \xi$$

$$z = a \frac{e^{\omega t} - 1}{e^{\omega t} - a} = a \frac{y - 1}{y - a}$$

$$x = a(1-a) y^{-n} (I_n - I_n^0)$$

$$\xi = a n y^{-n} (J_n - J_{n-1} + \text{cste})$$

$$a \frac{y^{n-1}}{y-a} = a(1-a) \bar{y}^n (I_n - I_n^0) + a n y^{n-1} (J_n - J_{n-1} + E) \quad \begin{matrix} -27- \\ E = \text{cte} \end{matrix}$$

$$y^n \frac{y-1}{y-a} = (1-a) (I_n - I_n^0) - n J_n - n J_{n-1} + n E$$

Remplaçons I_n par son expression (78)

$$I_n = -\frac{y^n}{y-a} + n J_{n-1}$$

$$y^n \frac{y-1}{y-a} = -(1-a) \frac{y^n}{y-a} + (1-a) n J_{n-1} + (1-a) I_n^0 + n E - n J_{n-1} + n J_n$$

$$\frac{y^n}{y-a} (y-1 + 1-a) = (1-a) n J_{n-1} - n J_{n-1} + n J_n + \text{cte}$$

car $nE + (1-a)I_n^0 = \text{cte}$

$$\frac{y^n}{n(y-a)} (y-a) = (1-a) J_{n-1} - J_{n-1} + J_n + \text{cte}$$

$$\frac{y^n}{n} = J_n - a J_{n-1} + \text{cte} \quad (83)$$

$$\text{ou } J_n = \frac{y^n}{n} + a J_{n-1} + \text{cte} \quad (84)$$

Or cette relation n'est autre que la formule (68) qui donne J_n
Elle permet de calculer J_n par récurrence.

Il est facile de la vérifier directement à partir de la définition de J_n .

$$J_n = \int \frac{y^n}{y-a} dy \quad (65) \quad \text{Dérivons en effet l'équation (84) par rapport à } y.$$

$$\text{On trouve} \quad \frac{dJ_n}{dy} = \frac{y^n}{y-a}$$

$$\frac{dJ_n}{dy} = y^{n-1} + a \frac{dJ_{n-1}}{dy} = y^{n-1} + a \frac{y^{n-1}}{y-a}$$

$$\frac{dJ_n}{dy} = \frac{y^{n-1}(y-a)}{y-a} + \frac{a y^{n-1}}{y-a} = \frac{y^n}{y-a}$$

On voit que l'équation (84) se réduit à une identité.

Nous pouvons d'ailleurs retrouver cette équation par une autre voie :

D'après la définition des J_n , on a :

$$\frac{dJ_n}{dy} = \frac{y^n}{y-a} = y^{n-1} \left[1 + \frac{a}{y-a} \right] = y^{n-1} + a \frac{y^{n-1}}{y-a} = y^{n-1} + a \frac{dJ_{n-1}}{dy}$$

En intégrant cette relation, on trouve :

-28-

$$J_n = \frac{y^n}{n} + a J_{n-1} + \text{cte} \quad (84)$$

On peut ainsi calculer les J_n par récurrence

$$J_0 = \int \frac{dy}{y-a} = \text{Log}(y-a) + \text{cte}$$

$$J_1 = y + a \text{Log}(y-a) + \text{cte}$$

$$J_2 = \frac{y^2}{2} + ay + a^2 \text{Log}(y-a) + \text{cte}$$

$$J_3 = \frac{y^3}{3} + \frac{a}{2} y^2 + a^2 y + a^3 \text{Log}(y-a) + \text{cte}$$

$$J_4 = \frac{y^4}{4} + a \frac{y^3}{3} + a^2 \frac{y^2}{2} + a^3 y + a^4 \text{Log}(y-a) + \text{cte}$$

$$J_n = \frac{y^n}{n} + a \frac{y^{n-1}}{n-1} + \frac{a^2 y^{n-2}}{n-2} + \dots + a^{n-1} y + a^n \text{Log}(y-a) + \text{cte}$$

On retrouve la formule (68)

Nous pouvons aussi calculer les intégrales I_n par récurrence à partir de la formule (78)

$$I_n = -\frac{y^n}{y-a} + n J_{n-1} \quad (78)$$

$$I_1 = -\frac{y}{y-a} + J_0 = -\frac{y}{y-a} + \text{Log}(y-a) + \text{cte}$$

$$I_2 = -\frac{y^2}{y-a} + 2J_1 = -\frac{y^2}{y-a} + 2y + 2a \text{Log}(y-a) + \text{cte}$$

$$I_3 = -\frac{y^3}{y-a} + 3J_2 = -\frac{y^3}{y-a} + \frac{3y^2}{2} + 3ay + 3a^2 \text{Log}(y-a) + \text{cte}$$

$$I_4 = -\frac{y^4}{y-a} + 4J_3 = -\frac{y^4}{y-a} + \frac{4y^3}{3} + \frac{4ay^2}{2} + 4a^2 y + 4a^3 \text{Log}(y-a) + \text{cte}$$

$$I_n = -\frac{y^n}{y-a} + n J_{n-1} = -\frac{y^n}{y-a} + a \frac{y^{n-1}}{n-1} + na \frac{y^{n-2}}{n-2} + \dots + na^{n-2} y + na^{n-1} \text{Log}(y-a)$$

Nous allons maintenant étudier les variations de x et de ξ

Etude de la variation de x (Corps A)

$$x = a(1-a)y^{-n}(I_n - I_n^0) \quad I_n^0 \text{ étant la valeur de } I_n \text{ pour } t=0$$

On montre facilement par le calcul en se servant du développement en série donné pour I_n que x est une fonction toujours positive et comprise entre 0 et a . Elle est nulle pour $t = 0$ et pour t infini.

On peut montrer qu'elle passe par un maximum et un seul.

Sa dérivée s'annule pour ce maximum et aussi pour un temps infini.

Etude de la variation de ξ (Corps B)

Cette étude est grandement facilitée par la remarque suivante :

La relation (48) du paragraphe précédent (page 14) subsiste dans ce cas

$$\frac{d\xi}{dt} = k'x$$

$$\text{Ici, } \xi = \frac{k'a}{\omega y^n} (J_n - J_{n-1} + \text{cte}) \quad \text{avec } y = e^{\omega t} \quad dy = \omega e^{\omega t} dt$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{d\xi}{dy} \times \frac{dy}{dt} = \omega y \frac{d\xi}{dy} \quad \text{ou } dy = \omega y dt$$

$$\text{Or } \frac{d\xi}{dt} = \frac{k'a}{\omega} \left[-\frac{n}{y^{n+1}} (J_n - J_{n-1} + \text{cte}) + \frac{1}{y^n} \left(\frac{dJ_n}{dy} - \frac{dJ_{n-1}}{dy} \right) \right]$$

$$\frac{dJ_n}{dy} = \frac{y^n}{y-a}$$

$$\frac{dJ_{n-1}}{dy} = \frac{y^{n-1}}{y-a}$$

$$\frac{d\xi}{dt} = k'a y \left[-\frac{n}{y^{n+1}} (J_n - J_{n-1} + \text{cte}) + \frac{1}{y^n} \left(\frac{y^{n-1}(y-1)}{y-a} \right) \right]$$

$$\frac{d\xi}{dt} = k'a \left[\frac{-n(J_n - J_{n-1} + \text{cte})}{y} + \frac{y-1}{y-a} \right]$$

$$\text{Or } \frac{a(1-y)}{a-y} = a \frac{y-1}{y-a}$$

$$\xi = \frac{k'a}{\omega y^n} (J_n - J_{n-1} + \text{cte}) = \frac{na}{y^n} [J_n - J_{n-1} + \text{cte}]$$

D'où, $\frac{d\xi}{dt} = k'(u-\xi) = k'x$, (85)
 car $1 = z + x + \xi$
 $u = \xi + x$

Cette relation facilite beaucoup la discussion de la formation du composé B.

Il est facile de montrer que ξ est toujours positif, nul pour $t = 0$, et égal à a quand t augmente indéfiniment.

ξ est toujours une fonction croissante de t . En effet $\frac{d\xi}{dt} = k'x$ est toujours positive.

$\frac{d\xi}{dt}$ s'annule pour $x = 0$, c'est-à-dire pour $t = 0$ et pour $t \rightarrow \infty$

Remarque. La courbe $\xi = \xi(t)$ présente un point d'inflexion pour le temps

$$t_i \text{ où } \frac{d^2\xi}{dt^2} = 0$$

Or,

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} = k' \frac{dx}{dt}$$

$\frac{dx}{dt}$ correspond au maximum de la fonction $x = x(t)$, on a $t_i = t_m$

Donc, le point d'inflexion de $\xi(t)$ correspond à la même valeur de t que le maximum de X .

2ème Cas. $a = b$

Ici encore on ne restreint pas la généralité en prenant $a = b = 1$. Nous avons montré plus haut, page 21 équat. (60) et (61) que l'on a

et $\frac{dx}{dt} = +k'x = \frac{k}{(1+kt)^2}$ (60)

$$\frac{d\xi}{dt} + k'\xi = \frac{k k' t}{1+kt} \quad (61)$$

Intégration des équations du problème

L'équation (60) est une équation différentielle du premier ordre à coefficients constants avec second membre.

L'intégrale générale de l'équation sans second membre est

$$x = C e^{-k't} \quad (86)$$

La méthode de la variation des constantes donne

$$dC = \frac{e^{\frac{k'}{k}y}}{(1+y)^2} dy \quad \text{en posant } y = kt \quad t = \frac{y}{k} \quad dy = k dt$$

Pour intégrer cette équation nous poserons

$$u = e^{\frac{k'}{k}y} \quad dv = \frac{dy}{(1+y)^2} \quad du = \frac{k'}{k} e^{\frac{k'}{k}y} \quad v = -\frac{1}{1+y}$$

On en tire

$$C = \int \frac{e^{\frac{k'y}{k}}}{(1+y)^2} dy + \text{cte} = - \left| \frac{e^{\frac{k'y}{k}}}{1+y} \right| + \frac{k'}{k} \int \frac{e^{\frac{k'y}{k}}}{1+y} dy + \text{cte} \quad (87)$$

Désignons par L l'intégrale

$$L = \int \frac{e^{\frac{k'y}{k}}}{1+y} dy \quad (88)$$

$$C = - \left| \frac{e^{\frac{k'y}{k}}}{1+y} \right| + \frac{k'}{k} L + K \quad K = \text{cte}$$

$$x = e^{-k't} \left[K + \frac{k'}{k} L - \frac{e^{\frac{k'y}{k}}}{1+kt} \right]$$

$$x = e^{-k't} \left[K + \frac{k'}{k} L - \frac{1}{1+kt} \right]$$

La valeur de K s'obtient en écrivant que $x=0$ pour $t=0$

$$K = 1 - \frac{k'}{k} L^0$$

 L^0 étant la valeur de L pour $t=0$

$$x = -\frac{1}{1+y} + e^{-\alpha y} + \alpha (L_\alpha - L_\alpha^0) e^{-\alpha y} \quad \text{Posons } \frac{k'}{k} = \alpha$$

Etude de l'intégrale L

$$L = \int \frac{e^{\frac{k'y}{k}}}{1+y} dy$$

Posons :

$$z = 1+y \quad y = z-1 \quad dy = dz$$

$$L = \int \frac{e^{\frac{k'}{k}(z-1)}}{z} dz = e^{-\frac{k'}{k}} \int \frac{e^{\frac{k'}{k}z}}{z} dz$$

Posons encore :

$$\frac{k'}{k} z = \theta$$

$$z = \frac{k\theta}{k'}$$

$$dz = \frac{k}{k'} d\theta$$

$$L = e^{-\frac{k'}{k}} \int \frac{e^\theta}{\theta} d\theta$$

Posons encore :

$$e^\theta = u$$

$$\theta = \text{Log } u$$

$$du = e^\theta d\theta = u d\theta$$

$$L = e^{-\frac{k'}{k}} \int \frac{u du}{u \text{Log } u} = e^{-\frac{k'}{k}} \int \frac{du}{\text{Log } u}$$

(89)

Nous sommes ainsi ramenés à une fonction transcendante qu'on appelle le Logarithme intégral.

$$\int \frac{du}{\log u}$$

Calcul de L par un développement en série. Posons toujours: $\frac{k'}{k} = \alpha$

Posons: $y = 1 + y$ $y = y - 1$ $dy = dy$

$$L_\alpha = \int \frac{e^{\alpha(y-1)}}{y} dy = e^{-\alpha} \int \frac{e^{\alpha y}}{y} dy$$

Développons $e^{\alpha y}$ en série:

$$e^{\alpha y} = 1 + \alpha y + \frac{\alpha^2}{1.2} y^2 + \dots + \frac{\alpha^n}{n!} y^n + \dots$$

$$\frac{e^{\alpha y}}{y} = \frac{1}{y} + \alpha + \frac{\alpha^2}{1.2} y + \dots + \frac{\alpha^n}{n!} y^{n-1} + \frac{\alpha^{n+1}}{(n+1)!} y^n + \dots$$

$$L_\alpha = e^{-\alpha} \int \frac{e^{\alpha y}}{y} dy = e^{-\alpha} \int \left(\frac{1}{y} + \alpha + \frac{\alpha^2}{1.2} y + \dots + \frac{\alpha^n}{n!} y^{n-1} + \frac{\alpha^{n+1}}{(n+1)!} y^n + \dots \right) dy$$

$$L_\alpha = e^{-\alpha} \left[\log y + \alpha y + \frac{\alpha^2}{2.2!} y^2 + \dots + \frac{\alpha^n}{n.n!} y^n + \dots \right] \quad (90)$$

$$L_\alpha^0 = e^{-\alpha} \left[\alpha + \frac{\alpha^2}{2.2!} + \frac{\alpha^3}{3.3!} + \dots + \frac{\alpha^n}{n.n!} + \dots \right]$$

$$L_\alpha - L_\alpha^0 = e^{-\alpha} \left[\log y + \alpha(y-1) + \frac{\alpha^2}{2.2!} (y^2-1) + \frac{\alpha^3}{3.3!} (y^3-1) + \dots + \frac{\alpha^n}{n.n!} (y^n-1) + \dots \right]$$

$$L_\alpha - L_\alpha^0 = e^{-\alpha} \left[\log(1+y) + \alpha y + \frac{\alpha^2}{2.2!} y^2 + \dots + \frac{\alpha^n}{n.n!} y^n + \dots \right] \quad (91)$$

et

$$\alpha = -\frac{1}{1+y} + \alpha e^{-\alpha} e^{\alpha y} \left[\log(1+y) + \alpha y + \frac{\alpha^2}{2.2!} y^2 + \dots + \frac{\alpha^n}{n.n!} y^n + \dots \right] + e^{-\alpha y} \quad (92)$$

Formation du composé B (concentration ξ)

Reprenons l'équation (61):

$$\frac{d\xi}{dt} + k'\xi = \frac{k k't}{1 + kt}$$

(61)

$$\xi = D e^{-k't} \quad (93)$$

$$dD = k' e^{k't} \frac{kt}{1+kt} dt$$

Posant toujours $y = kt$

$$dD = \frac{k'}{k} e^{\frac{k'}{k}y} \frac{y}{1+y} dy = \frac{\alpha e^{\alpha y} y dy}{1+y}$$

Posant encore $\frac{k'}{k} = \alpha$

$$D = \alpha \int \frac{e^{\alpha y} y dy}{1+y} + E \quad (94) \quad E \text{ désignant une constante d'intégration :}$$

$$D = \alpha \int e^{\alpha y} \left(1 - \frac{1}{1+y}\right) dy + E = \alpha \int e^{\alpha y} dy - \alpha \int \frac{e^{\alpha y}}{1+y} dy + E$$

$$D = \alpha \int e^{\alpha y} dy - \alpha L_{\alpha} + E = e^{\alpha y} - \alpha L_{\alpha} + E \quad (95)$$

On a alors

$$\xi = e^{-\alpha y} [e^{\alpha y} - \alpha L_{\alpha} + E]$$

$$\xi = 1 - e^{-\alpha y} L_{\alpha} + E e^{-\alpha y} \quad (96)$$

La constante d'intégration se trouve en écrivant que $\xi = 0$, pour $t = 0$

On trouve :

$$1 - \alpha L_{\alpha}^0 + E = 0 \quad -E = 1 - \alpha L_{\alpha}^0$$

On voit que $E = -K$, K étant la constante d'intégration du paragraphe précédent (page 31)

$$E = -K$$

Vérification de la loi de la conservation de la masse

$$u = x + \xi$$

$$u = \frac{kt}{1+kt} \quad x = -\frac{1}{1+kt} + \alpha e^{-k't} L_{\alpha} + K e^{-k't}$$

$$\xi = 1 - \alpha e^{-k't} L_{\alpha} - E e^{-k't}$$

$$\frac{kt}{1+kt} = -\frac{1}{1+kt} + \alpha e^{-k't} L_{\alpha} + K e^{-k't} + 1 - \alpha e^{-k't} L_{\alpha} + E e^{-k't}$$

Comme $K = -E$ il reste

$$\frac{kt}{1+kt} = 1 - \frac{1}{1+kt} \quad \text{relation évidente.}$$

Remarque : On peut montrer que

$$\frac{d\xi}{dt} = k'x$$

En différenciant l'équation (6I), on trouve

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} + k' \frac{d\xi}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{k k' t}{1+kt} \right) = k k' \frac{1}{(1+kt)^2}$$

On a aussi

$$\frac{dx}{dt} + k'x = \frac{k}{(1+kt)^2}$$

D'où

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} + k' \frac{d\xi}{dt} = \frac{k k'}{k} \left(\frac{dx}{dt} + k'x \right) = k' \left(\frac{dx}{dt} + k'x \right)$$

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} - k' \frac{dx}{dt} + k' \left(\frac{d\xi}{dt} - k'x \right) = 0$$

équation vérifiée par

$$\frac{d\xi}{dt} = k'x \quad \text{qui entraîne :} \quad \frac{d^2\xi}{dt^2} = \frac{k' dx}{dt}$$

Variation de X

x est donné par la relation

$$x = \frac{1}{1+y} + e^{-\alpha y} \left[\log(1+y) + \alpha y + \frac{\alpha^2}{2 \cdot 2!} y^2 + \dots + \frac{\alpha^n}{n \cdot n!} y^n \right] + e^{-\alpha y}$$

$\frac{dx}{dt}$ ne s'annule qu'une fois entre zéro et l'infini. Pour la valeur correspondante de t, on a un maximum de x.

x est donc une fonction croissante de t, au départ, partant de la valeur $x = 0$ pour $t = 0$, croissant jusqu'à un maximum puis décroissant ensuite et tendant vers zéro pour t infini. La pente initiale est encore k.

Variation de ξ

On peut montrer facilement par l'étude des intégrales L_α que ξ reste compris entre zéro et un, quand t varie de zéro à l'infini. C'est une fonction constamment croissante de t.

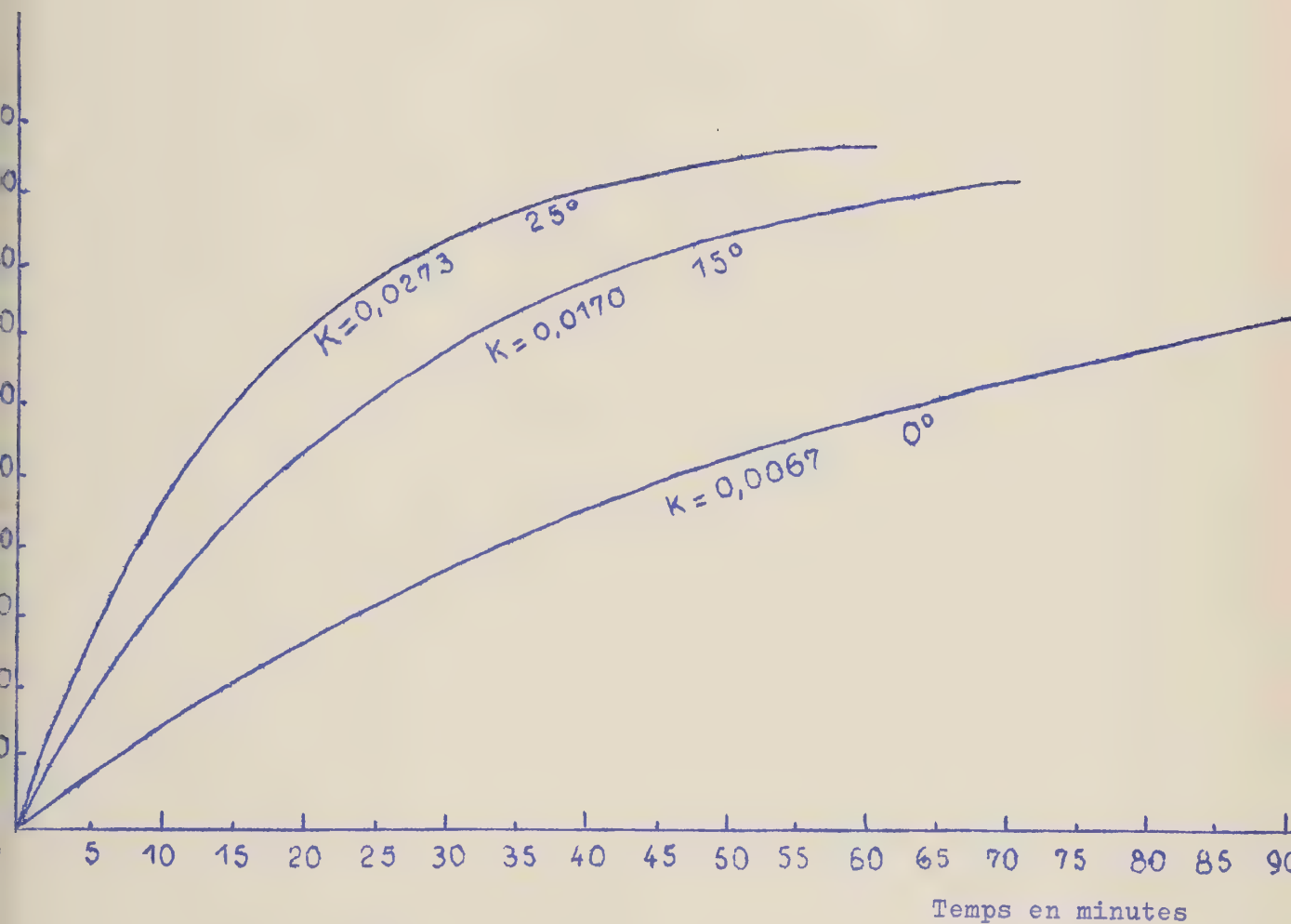
Sa pente est en effet toujours positive. Cette pente est nulle pour $t = 0$, et pour t infini.

La courbe $\xi = \xi(t)$ présente encore un point d'inflexion qui correspond au temps t_m où x passe par un maximum. (Voir plus haut page 30).

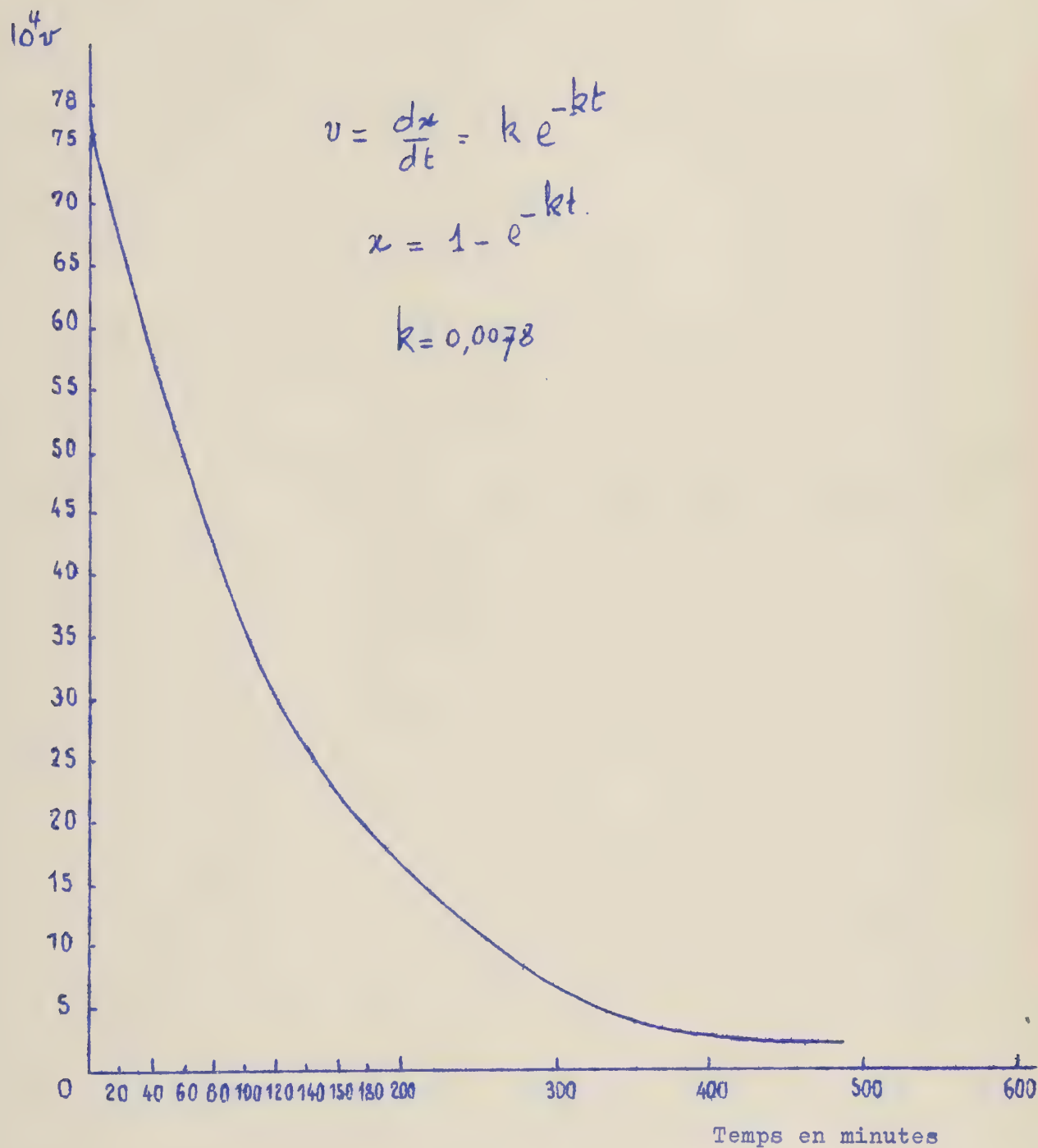
En gros les courbes $x = x(t)$ et $\xi = \xi(t)$ ont la même allure générale que dans le cas où la réaction (I) est du premier ordre. Seules changent les valeurs numériques de x et de ξ en fonction du temps.

DIAZOTATION du THIAZOMIDE

Etude de la Courbe $x = a (1 - e^{-kt})$



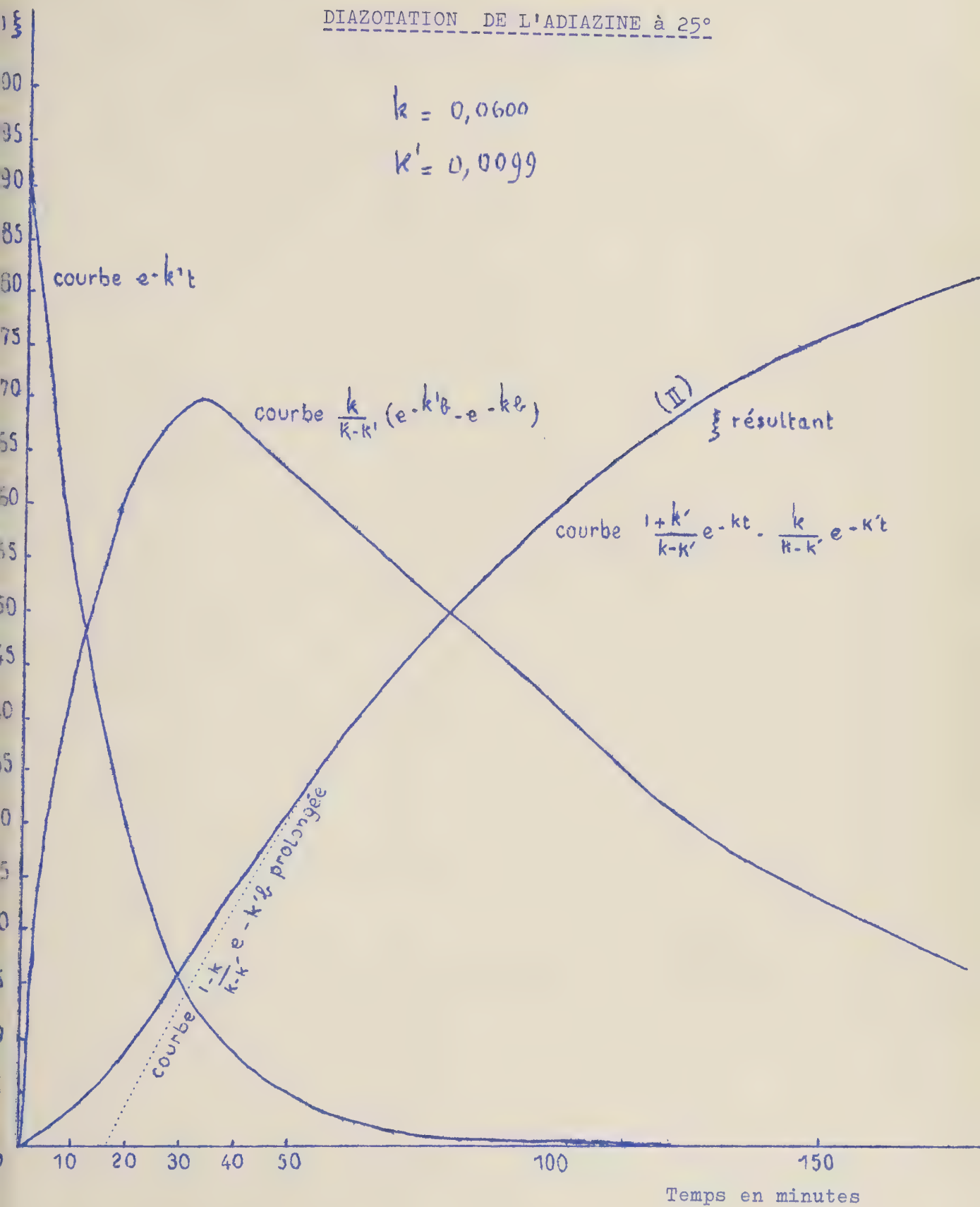
VARIATION DE LA VITESSE DE
FORMATION DU SEPTOPLIX à 0°C.



DIAZOTATION DE L'ADIAZINE à 25°

$$k = 0,0600$$

$$k' = 0,0099$$

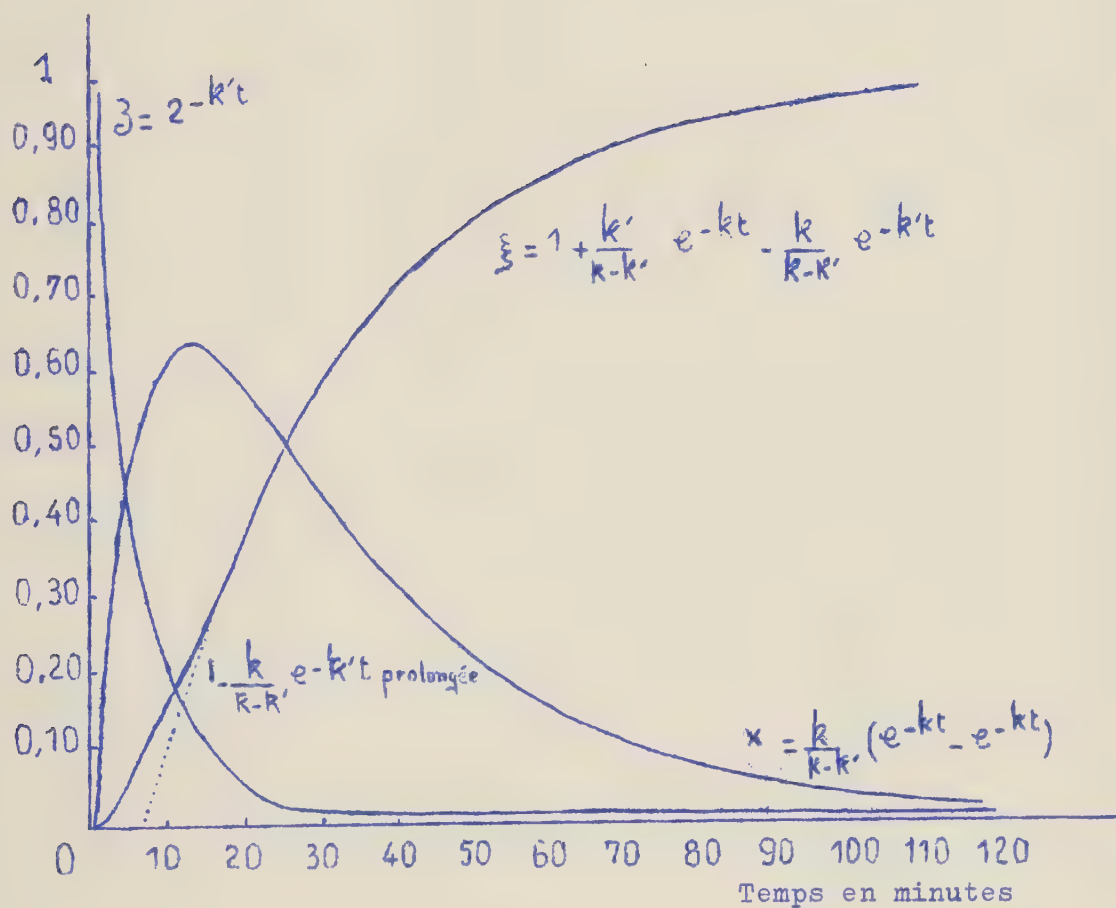


Temps en minutes

DIAZOTATION DE L'ADIAZINE à 40°

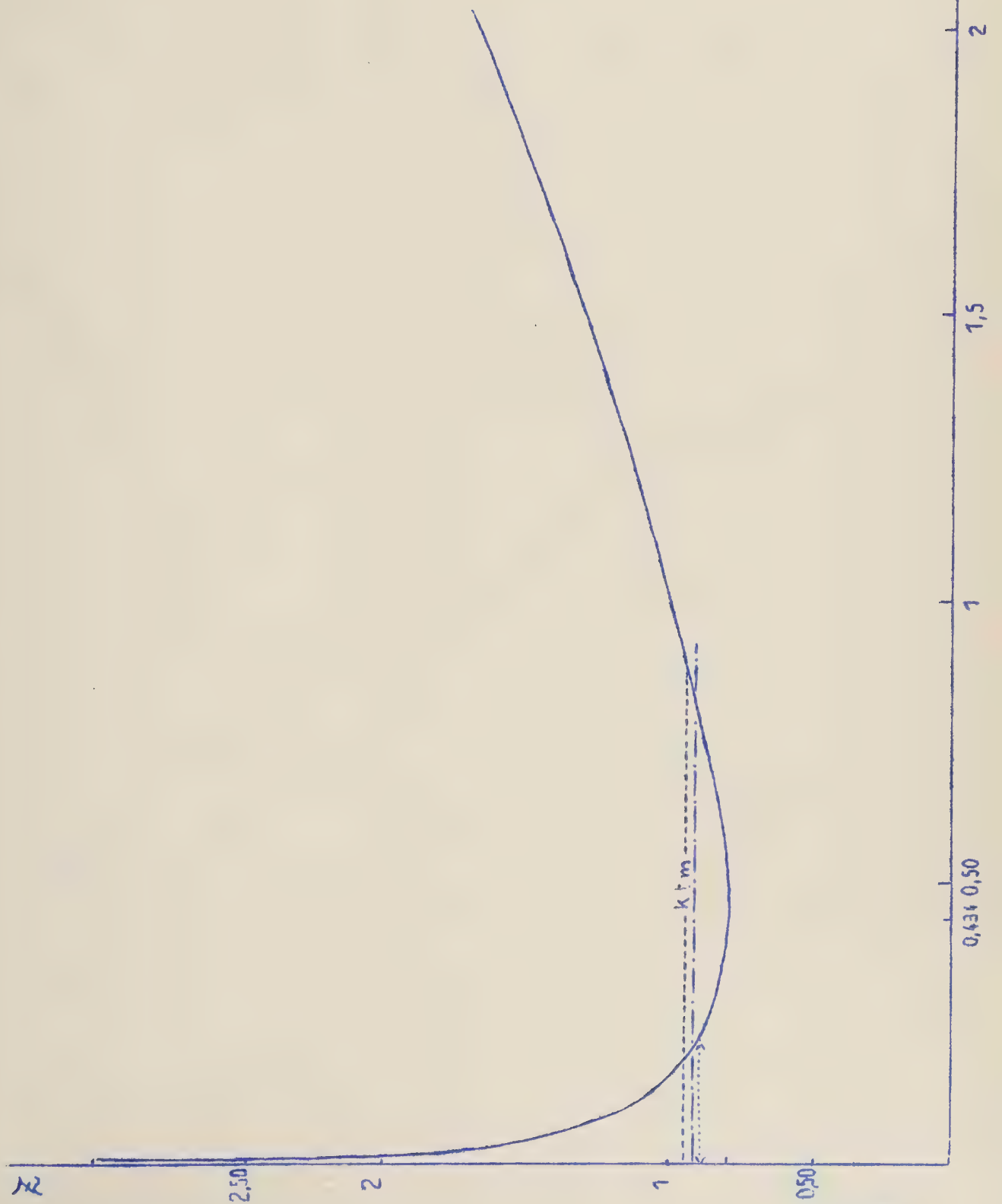
$$k = 0,1470$$

$$k' = 0,0345$$



COURBE

$$x = y - \log y.$$

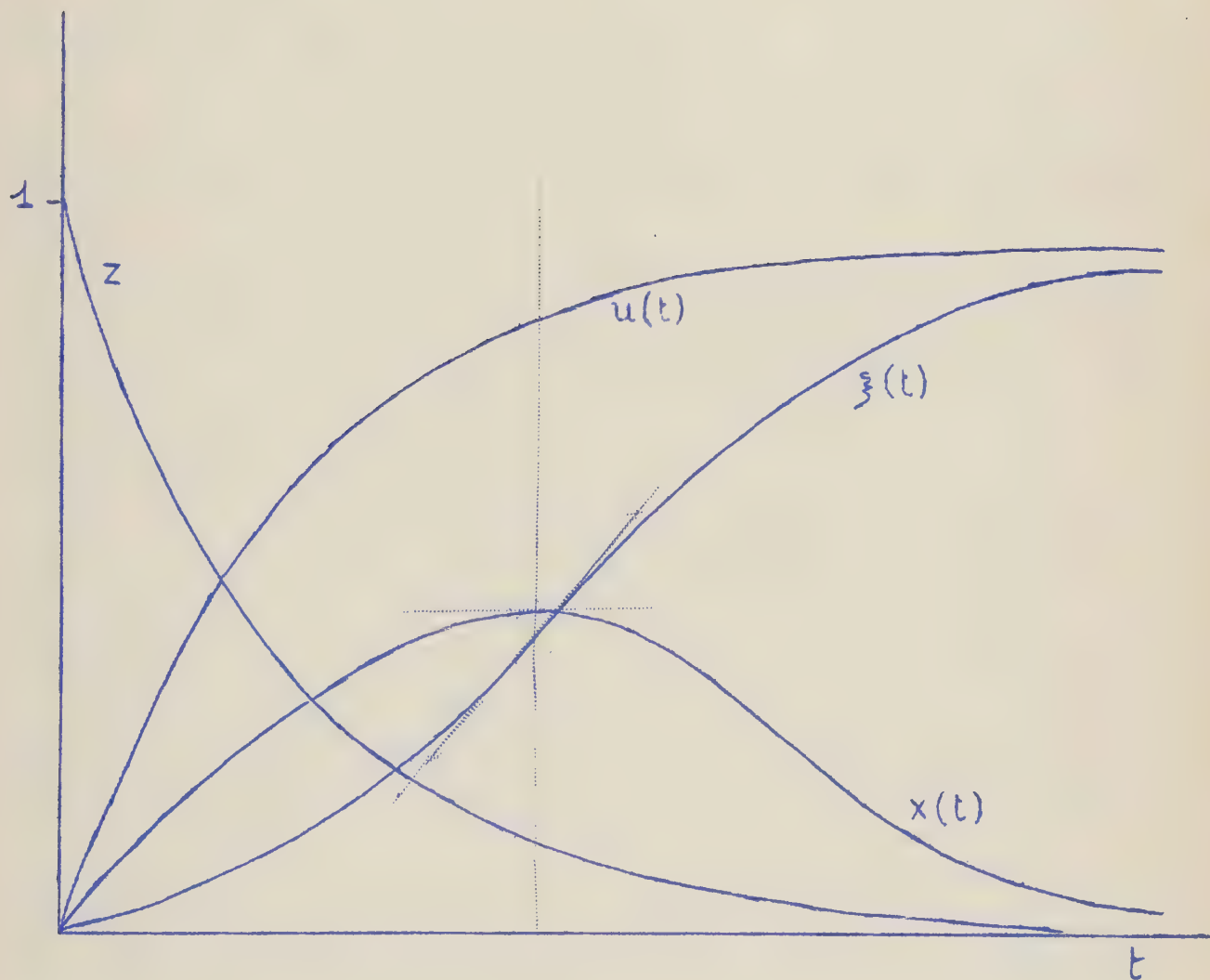


COURBES

$$u = 1 - z \quad z = e^{-kt}$$

$$x = \frac{k}{k-k'} (e^{-k't} - e^{-kt})$$

$$\xi = 1 + \frac{k}{k-k'} e^{-kt} - \frac{k}{k-k'} e^{-k't}$$



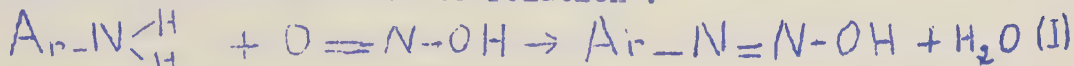
ETUDE EXPERIMENTALE DE LA REACTION DE DIAZOTATIONPrincipe de la Méthode

La réaction que nous utiliserons s'effectue en deux temps :

a) Formation du composé diazoïque

Le premier temps est celui de la formation de ce composé.

Pour l'instant nous écrirons cette relation :

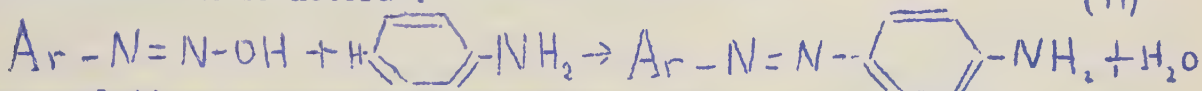


Nous verrons plus tard s'il nous faut modifier ce point de vue.

b) Copulation du dérivé diazoïque ainsi obtenu

Cette réaction se notera :

(II)



La copulation peut s'effectuer avec une amine aromatique ou un phénol. Nous avons opéré nos copulations avec la N α Naphtyl-diéthyl-propylène diamine.

Nous avons opéré de la façon suivante :

Une solution diluée d'amine en milieu chlorhydrique est diazotée à température constante par une petite quantité de nitrite de sodium diluée. La diazotation est arrêtée à un moment bien déterminé grâce à l'addition immédiate de Sulfamate d'Ammoniaque sur une partie aliquote de la solution à diazoter (prélevée très rapidement pour éviter l'influence des variations de température)

Après trois minutes de contact, nous copulons le diazoïque formé avec l'amine indiquée précédemment.

Il se forme un amino-azoïque coloré dont la coloration mesurée au spectrophotomètre nous donne le taux de dérivé diazoïque existant à l'instant t. Les mesures ont été effectuées au spectro-photomètre de Féry, dont la description a été donnée par l'auteur (I).

Auparavant nous avons gradué le spectrophotomètre en longueurs d'onde. Nous avons suivi la méthode indiquée par Mr le Professeur LETELLIER dans sa thèse de doctorat (2).

Les points de la courbe d'étalonnage ont été fournis par les flammes de sels métalliques appropriés. En construisant à grande échelle la courbe donnant les longueurs d'onde en fonction des divisions du tambour, il nous a été possible de déterminer avec précision les longueurs d'onde correspondant aux divisions de ce dernier.

Eclairage

Les expériences préliminaires ont montré qu'en éclairant l'appareil avec une lampe à incandescence même en verre opale, il était difficile d'obtenir un zéro fixe de l'appareil, celui-ci se modifiant lorsque la lampe subissait de petits déplacements dans une direction perpendiculaire à l'axe de l'appareil.

Pour obvier à cet inconvénient, nous nous sommes servis comme source de lumière d'une lampe à incandescence pour projections de 150 bougies, à réflecteur métallique, et nous avons disposé dans la fente du spectroscope un écran diffusant. De la sorte, nous n'avons pas observé de déplacement de zéro appréciable en cours d'expérience.

-43-

Cuves d'absorption. Nous avons utilisé des cuves de crown à faces parallèles, de parois de même épaisseur, de même longueur de 48 mm. Leurs largeurs étaient choisies de 8 mm, 16 mm et 32 mm, ce qui nous permettait de faire des lectures en solution concentrée (cuve de 8 mm) ou en solution plus ou moins diluée (autres cuves jusqu'à 48 mm). Nous avons d'ailleurs presque toujours opéré en solution diluée. Ces cuves ont d'ailleurs été rigoureusement vérifiées. Pour cela l'appareil étant réglé à vide, nous nous sommes assurés qu'en disposant une cuve vide sur le trajet de chaque faisceau, on ne modifiait pas le réglage, ceci pour plusieurs régions du spectre. Enfin nous avons vérifié que les absorptions étaient proportionnelles : aux épaisseurs de cuves traversées.

Lectures et précision de l'appareil

Pour toutes les mesures nous avons disposé sur l'un des faisceaux une cuve pleine d'eau distillée. La solution colorée était placée dans une cuve traversée par l'autre faisceau. La lecture était faite deux fois. Les cuves étaient ensuite interchangeables, les mesures faites à nouveau et nous prenions la moyenne des quatre résultats. C'est cette mesure qui est toujours donnée par la suite. On écarte ainsi toute incertitude sur la position du zéro. Les déplacements du compensateur étaient mesurés sur une graduation comprenant 30 divisions de chaque côté du zéro. Très souvent nous avons obtenu des résultats concordants à un ou deux dixièmes de division près, dans la partie du spectre où nous opérons. D'une façon générale on peut atteindre très facilement une précision d'une demi division.

Nous avons effectué nos mesures à la division 235 du tambour correspondant à la région d'absorption maxima pour la plupart des solutions étudiées, division qui correspond à la longueur d'onde de 5360 Å°.

De plus cette région est très favorable aux observations à cause de la sensibilité de l'oeil pour cette longueur d'onde. Ces deux raisons ont dicté notre choix pour celle-ci.

Chaque aminoazoïque est en effet caractérisé par un spectre propre. Ces différents spectres présentent sensiblement le même maximum pour $\lambda = 5360 \text{ Å}^\circ$.

La plupart des mesures ont été effectuées sous une épaisseur de 48 mm. Tous les résultats présentés dans ce travail sont rapportés à cette épaisseur.

Préparation des solutions

Les solutions colorées d'aminoazoïques sont préparées de la façon suivante :

Sauf indications contraires, nous avons suivi le mode opératoire indiqué par l'Institut Pasteur (Lab. de Chimie Thérapeutique).

On prépare d'abord une solution-mère d'amine, à 1 % additionnée de 2 cm³ d' HCl (en utilisant toujours le même acide).

1 cm³ de solution-mère est étendu à 100 cm³ avec de l'eau fraîchement distillée.

On maintient pendant une heure au moins cette solution dans un thermostat à température constante.

Au bout de ce temps on ajoute 1 cm³ de solution de nitrite de sodium à 1%. Le temps exact de cette addition est pris comme origine des temps.

Nous avons mesuré le p_H de ces solutions et l'avons trouvé aux environs de p_H = 2,54.

On laisse alors la diazotation s'effectuer dans le thermostat.

A des intervalles de temps donnés, on prélève rapidement 10cm³ de la solution en diazotation qu'on reçoit dans une solution de 1cm³ de Sulfamate d'Ammoniaque à 5 %, dilué à 50 cm³.

Le sulfamate détruisant l'excès d'acide nitreux arrête la diazotation à l'instant même. On n'a plus à craindre que la réaction se poursuive, pas plus que les variations de température.

On laisse la solution en contact trois minutes avec le sulfamate en agitant.

On forme ensuite l'aminoazoïque en ajoutant à la solution précédente 1cm³ de la solution à 1 %, d'amine copulante.

Quand la copulation est terminée, on effectue la lecture au spectrophotomètre. Les colorations des aminoazoïques sont très belles, même à ces faibles concentrations, et en général ne subissent pas de variations appréciables, même au bout de plusieurs jours, ce qui est très favorable pour les lectures.

Le temps où la copulation est terminée varie avec les différentes amines étudiées, depuis quelques minutes pour les Sulfamides jusqu'à plusieurs jours (Ether-oxydes des Aminophénols).

Dans les cas où la copulation est lente nous avons pu étudier la cinétique de la réaction de copulation. Nous avons opéré de la façon suivante :

On laisse la diazotation se terminer totalement. On fait alors un prélèvement de 10cm³ qu'on transforme en aminoazoïque comme il a été indiqué précédemment. Le liquide copulé est ensuite placé dans la cuve du spectrophotomètre et on mesure l'intensité de la coloration à des temps différents ce qui donne la valeur de la quantité d'aminoazoïque formé en fonction du temps, donc la vitesse de copulation.

Nous étudierons d'abord le problème de la diazotation des Sulfamides. Nous commencerons par ceux dont les diazoïques sont relativement stables à des températures assez élevées ce qui facilitera l'étude de l'action des divers facteurs (autres que la température) sur la diazotation.

Nous continuerons par l'étude de celles dont les dérivés diazoïques sont moins stables.

Enfin nous terminerons par la diazotation des amines aromatiques simples ou substituées.

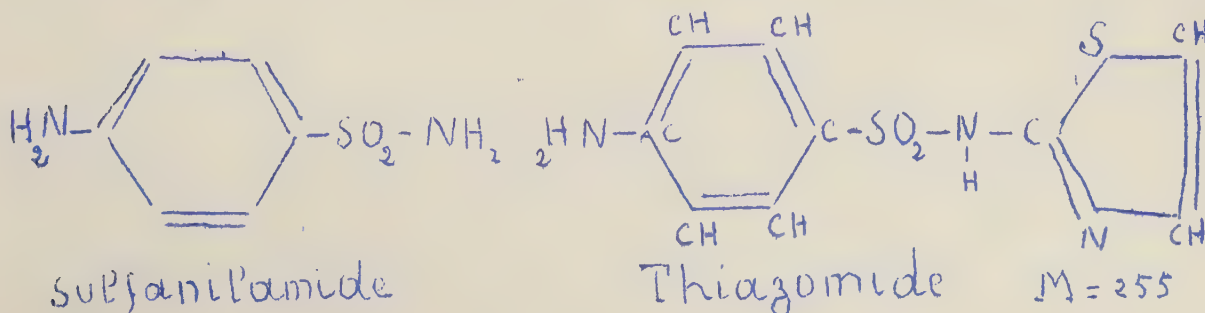
A) LA DIAZOTATION DES SULFAMIDES

Nous commencerons par l'étude des Sulfamides à diazoïques stables.

a) Etude de la diazotation du Thiazomide

Ce sulfamide dérive du sulfamide le plus simple, le Sulfanilamide par remplacement d'un H du groupement -SO₂NH₂ par un reste de thiazol.

C'est le sulfathirzol ou para amino-benzène-sulfamido-thiazol.



Ce composé nous a été fourni à l'état pur par la maison Spécia. Il est à remarquer que, seul, le groupe $-N H_2$ fixe directement sur le noyau aromatique est susceptible de diazotation et non celui qui est fixe sur le groupement $-SO_2-$ sous forme de SO_2-NH_2 .

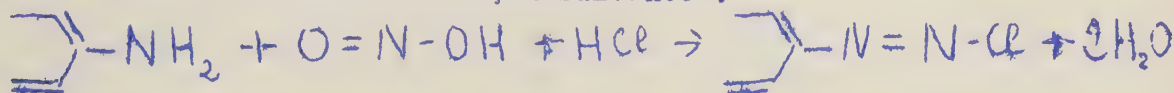
On suit le mode opératoire décrit plus haut, c'est-à-dire qu'on opère sur 100cm³ de solution de sulfamide à $\frac{1}{100.000}$ qu'on diazote avec

1cm³ de nitrite à $\frac{1}{1.000}$; la solution est donc aussi à $\frac{1}{100.000}$ en nitrite.

En molarités ceci correspond à $\frac{M}{255.105}$ en sulfamide et $\frac{M}{69.105}$ en nitrite.

Le rapport des molarités est donc $\frac{255}{69} = 3,69$

La réaction s'écrit de la façon suivante :



Dans tous les cas observés la réaction est apparue comme du premier ordre.

Si a est la concentration initiale en Sulfamide, la vitesse de réaction est de la forme :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \quad (1)$$

L'intégration de cette équation donne

$$\text{Log} \frac{a}{a-x} = kt \quad (2)$$

$$\text{ou } 2,303 \log_{10} \frac{a}{a-x} = kt$$

Pour faciliter les calculs numériques, nous poserons toujours :

$$\log_{10} \frac{100}{100-x} = Kt \quad \text{en pourcentage} \quad \frac{k}{2,303} = K$$

$$\text{ou } 2 - \log_{10} (100-x) = Kt \quad (3) \quad K = \frac{1}{t} [2 - \log_{10} (100-x)] \quad (4)$$

La quantité de diazoïque existant à l'instant t résultera de la mesure de l'intensité de coloration de l'aminodiazotique copulé.

L'intensité finale correspondant à la diazotation totale a été notée soigneusement. Soit μ la division du spectrophotomètre correspondant à ce maximum, et η la division correspondant à la mesure au temps t , x est donné par :

$$\frac{\eta}{\mu} = \frac{x}{100} \quad x = \frac{100 \eta}{\mu}$$

La formule (4) se prête très bien au calcul numérique de K . Nous tirons de (2)

$$x = a(1 - e^{-kt})$$

Si X désigne la quantité $\frac{x}{a}$ qui représente aussi le pourcentage d'amine diazotée à l'instant t , si on le divise par 100, on a

$$X = 1 - e^{-kt}$$

Remarque

Pour une réaction du premier ordre, $t_{1/2}$ désignant le temps où la moitié de l'amine est diazotée, on a :

$$\log \frac{a}{\frac{a}{2}} = \log 2 \quad K t_{1/2} = 1 - \log 2 = 0,30103 \times 2,303 = 0,69327$$

Ceci donne une mesure directe de k en fonction du temps de demi-réaction.

Nous avons vérifié la constance de k (ou K) et toujours trouvé une très bonne invariabilité de cette valeur.

L'expérience a été faite à différentes températures.

Dans tous les cas étudiés, entre 0°C et 40°C , nous avons trouvé que la réaction de diazotation du Thiamomide apparaît comme étant du premier ordre. V.p.73 et suivantes.

Au delà de 40°C , il ne nous a guère été possible de poursuivre l'étude des vitesses de diazotation. En effet la réaction devient trop rapide pour se prêter facilement à des mesures.

Dans tous les cas nous avons vérifié la constance de K .

Nous avons aussi constaté que la copulation du diazoïque est presque instantanée (quelques minutes au plus).

Nous avons aussi constaté la constance de la valeur des lectures terminales ce qui prouve que le diazoïque est stable et ne se dissocie pas aux températures envisagées. Nous donnons ci-joint les principaux résultats obtenus.

Variation des coefficients k et K avec la température. V. Planche VII

Nous dressons ici un tableau des résultats numériques obtenus pour ces quantités aux diverses températures. Rappelons que $k = 2,303 K$.

	0°	10°	15°	17°	19°	24°	25°	30°	40°
$10^4 K$	67	126	169	183	209	267	273	369	608
$10^4 k$	155	290	390	420	480	615	630	850	1400

Nous avons cherché à représenter algébriquement ces résultats par une équation du type d'Arrhenius convenant au problème considéré.

Pour la commodité des calculs, nous avons pris

$$\log 10^4 k = A - \frac{B}{T}$$

Nous avons trouvé pour les valeurs les plus convenables de A et B

$$A = 9,52$$

$$B \neq 2.000$$

$$\log 10^4 k = 9,520 - \frac{2000}{T} \quad (5)$$

$$\log k = 5,520 - \frac{2.000}{T}$$

$$\log. 10^4 K = 9,158 - \frac{2000}{T} \quad (6)$$

Nous allons comparer les valeurs trouvées expérimentalement aux valeurs calculées par les formules (5) et (6).

Cette comparaison est établie dans le tableau suivant :

Température centigrade	0	10	15	17	19	24	25	30	40
$10^4 k$ trouvé	155	290	390	420	480	615	630	850	1.400
$10^4 k$ calculé par (5)	152	290	380	421	480	620	650	830	1.350
	2,182	2,462	2,580	2,626	2,681	2,792	2,813	2,919	3,114

On voit que les résultats sont satisfaisants.

Pour l'étude ultérieure des facteurs intervenant dans la diazotation, nous aurons besoin des valeurs de k et K aux diverses températures. Etant donné l'accord de l'expérience avec la formule (5) nous prendrons les valeurs de k et K tirées de cette formule.

Température	0	10	15	17	19	20	21	22	23	24	25
$10^4 k$	152	290	380	421	480	500	530	550	590	620	650
$10^4 K$	66,1	126	165	183	203	211	230	244	256	269	282

log. ($10^4 k$)	2,182	2,462	2,580	2,624	2,681	2,699	2,724	2,740	2,770	2,792	2,813
----------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Température	25	26	27	30	35	40	45	50
$10^4 k$	650	680	710	830	1.080	1.300	1.700	2.140
$10^4 K$	282	295	308	361	469	565	738	930

log. ($10^4 k$)	2,813	2,832	2,851	2,919	3,033	3,114	3,250	3,330
----------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Temps de demi-réaction

Dans le cas d'une réaction du premier ordre, on peut écrire :

$$k = \frac{1}{t - \frac{1}{2}} \times 2,303 \log. 2 = \frac{1}{t - \frac{1}{2}} \times 0,6933$$

Nous avons calculé avec les valeurs de k tirées de (5) les temps de demi-réaction, et nous les avons comparés avec les valeurs expérimentales. L'accord des chiffres trouvés nous confirme bien l'ordre un de la

	0°	10°	15°	19°	25°	30°	40°
Temps trouvé	44m.	24m.	18m.	14m. $\frac{1}{2}$	11m	8m.	5m
Temps calculé	45m.	23m. $\frac{1}{2}$	18m. $\frac{2}{10}$	14m. $\frac{4}{10}$	11m. $\frac{2}{10}$	8m. $\frac{3}{10}$	5m. $\frac{3}{10}$

INFLUENCE DES DIFFERENTS FACTEURS SUR LES CONSTANTES DE VITESSE

Après l'influence de la température nous avons étudié l'influence des concentrations initiales en Sulfamide, en Nitrite et en ions H^+ .

a) Influence de la concentration en Sulfamide

Nous avons fait des solutions-mères de concentrations variables en Sulfamide. Nous les avons dissoutes dans la même quantité d'HCl, de façon à maintenir l'acidité constante et nous avons diazoté avec les quantités habituelles de Nitrite, aux mêmes dilutions (voir quelques types de ces expériences p.75 et 76). La conclusion de cette expérimentation fut la suivante :

- 1) - K est indépendant de la concentration initiale en Sulfamide
- 2) - Le chiffre maximum lu sur l'appareil est proportionnel à la concentration en Sulfamide.

b) Influence de la concentration en Nitrite

Nous sommes partis de solutions de Sulfamide de concentrations constantes et d'acidité constante. Nous avons fait varier les quantités de Nitrite pour la diazotation. Quelques unes de ces expériences sont décrites p.77 et 78 et planche VII.

Nous avons trouvé que les constantes de vitesse K sont proportionnelles aux quantités de Nitrite mises en oeuvre.

c) Influence de la concentration en ions H^+

Nous avons étudié cette influence de deux façons, soit en modifiant la quantité d'acide dans les solutions mères de Sulfamides (voir pages 79 et 80) (avec des prises d'essai constantes), soit en modifiant les prises d'essai des solutions-mères, ce qui a pour effet de modifier à la fois la concentration des ions H^+ et celle du Sulfamide (que nous avons montré précédemment être sans influence sur K.) Quelques unes de ces expériences sont décrites pages 79 et 80.

Naturellement, dans ces expériences, nous avons maintenu constantes les concentrations en Nitrite ou si elles variaient, nous en avons tenu compte en vertu des résultats du paragraphe b.

Nous avons trouvé que les constantes de vitesse K sont proportionnelles aux quantités d'HCl mises en oeuvre.

Conclusions.

Les constantes de vitesse K varient proportionnellement aux quantités de Nitrite mises en oeuvre, à la concentration des ions H^+ et sont indépendantes des quantités de Sulfamide initiales.

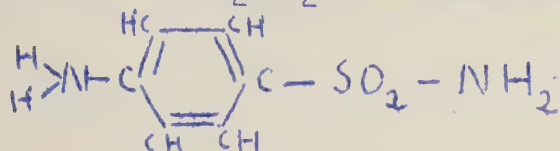
Tels sont les résultats expérimentaux auxquels nous sommes parvenus.

b) - Etude de la diazotation du septoplax

Le Septoplax ou Sulfanilamide est le plus simple des Sulfamides.

Il nous a été fourni à l'état pur par la Maison Théraplix.

Son groupe $-SO_2-NH_2$ n'est pas substituée, il répond à la formule :



$$M = 172,2.$$

Sa diazotation est tout à fait semblable à celle du Thiazomide car le dérivé diazoïque formé est stable aux températures assez élevées.

Nous n'avons constaté de décomposition appréciable du dérivé diazoïque qu'aux environs de 50° .

La coloration terminale de l'aminoazoïque est beaucoup plus intense à concentration égale que pour les autres sulfamides.

Ceci s'explique par la faiblesse de son poids moléculaire (172) vis-à-vis de celui des autres sulfamides (environ 250).

Les résultats expérimentaux montrent que la diazotation est toujours régie par une loi de formation du premier ordre. V. Planche VIII.

Les constantes k et K sont correctement représentées par des équations du type d'Arrhénius :

$$\log 10^4 K = 10,390 - \frac{2412}{T}$$

$$\log 10^4 k = 10,752 - \frac{2412}{T}$$

Voici un tableau donnant les valeurs de K calculées d'une part à l'aide de cette formule et d'autre part les valeurs observées :

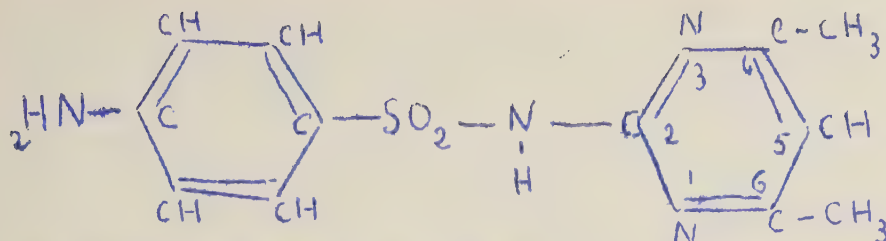
Température centigrade	0°	10°	18°	20°	26°	30°	35°	40°	50°
$10^4 K$ calculé	36	71	120	139	200	258	347	468	777
$10^4 K$ observé	35	70	120	140	200	260	350	470	780

On voit que l'accord est excellent.

Le Septoplax suit aussi toutes les autres lois relatives à l'influence des facteurs de la réaction établies pour le Thiazomide.

DIAZOTATION DE LA SULFADIMÉRAZINE

La Sulfadimérazine est le 2-Para-Amino-Benzènesulfonamide-4,6 diméthylpyrimidine. Elle nous a été fournie à l'état pur par la maison Roger Bellon.



Sa diazotation est tout à fait semblable à celle du Thiazomide et suit les mêmes lois.

Son dérivé diazoïque est stable aux températures assez élevées (pas de décomposition à 40° Centigrades)

Maximum lu sur l'appareil : 28. V. Planche VIII

La réaction de diazotation est toujours du premier ordre et les coefficients K et k sont correctement représentés par les relations :

$$\log 10^4 K = 11,062 - \frac{2546}{T}$$

$$\log 10^4 k = 11,424 - \frac{2546}{T}$$

Voici un tableau des valeurs de $10^4 K$ calculées en regard des valeurs observées

Températu- res centi- grades	0°	13°	16°	17°	20°	25°	30°	40°	42°
$10^4 K$ calculé	55	145	178	192	236	331	460	848	950
$10^4 K$ observé	55	143	175	190	235	330	460	850	950
$10^4 K$ observé									6

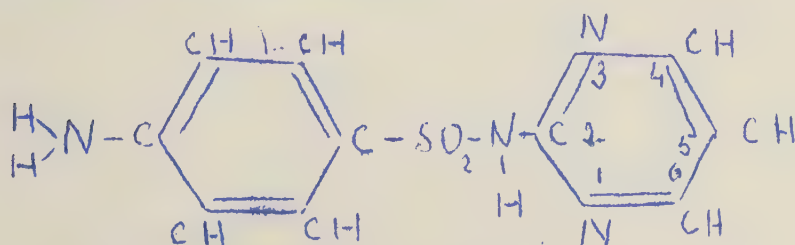
Nous allons passer maintenant à l'étude de la diazotation des Sulfamides dont les dérivés diazoïques se décomposent facilement par élévation de température.

L'étude détaillée de ce cas sera faite sur l'Adiazine et les résultats obtenus seront ensuite généralisés et étendus aux autres Sulfamides.

B) DIAZOTATION DES SULFAMIDES A DIAZOIQUES INSTABLES

Etude expérimentale de la diazotation de l'Adiazine

L'Adiazine ou 6 Sulfanilamido-Pyrimidine nous a été fournie à l'état pur par la Société Théraplix.



$M = 250$

A D I A Z I N E

Nous avons étudié le spectre de son amino-azoïque et montré ainsi que nous avions affaire à un produit pur.

La diazotation de ce composé nous a placé devant un problème très intéressant. En effet, si l'on diazote l'Adiazine à 0° la réaction de diazotation est la réaction habituelle du premier ordre.

Mais si nous la diazotons à des températures plus élevées, on constate que la courbe représentative $x = x(t)$ présente un maximum puis décroît jusqu'à s'annuler au bout d'un temps plus ou moins long suivant la température de diazotation. (Planche III)

Nous en avons conclu que le dérivé diazoïque formé est instable aux températures d'observation.

Le rapport des lectures de la coloration maxima obtenue dans la glace à celle obtenue pour le maximum de la courbe $x = x(t)$ relative à une température T, nous donne le pourcentage du diazoïque au maximum de la courbe.

Or il a été établi depuis longtemps par différents chercheurs parmi lesquels nous citerons : Cain et Nicoll - trans.Chem.Soc.8I-B412 (1902)(3)

Waters-Trans.Chem.Soc.- 2007 (1937) (4)

Hey et Waters - Chem.Rev.-2I-169 (1937) (5)

Moelwyn - Hugues et P.Johnson (6)

Bredig et Ffraenkël (7)

Newling - Staveley et Moelwyn - Hugues (8)

Hausser et Muller (9), Hantzsch (10)

que la décomposition des diazoïques s'effectue suivant une réaction du premier ordre.

Nous sommes donc ici en présence du cas étudié théoriquement au Chapitre I (pages 6 et suivantes), celui de la formation d'un composé se formant dans une réaction du premier ordre et se décomposant simultanément irréversiblement dans une réaction du premier ordre. Ceci impose la considération des deux constantes de vitesse des réactions (I) et (II), soit K et K' ou k et k'. L'étude de la partie initiale de la réaction (ou de la courbe $x = x(t)$), nous donnera le coefficient K expérimentalement. L'étude de la phase terminale nous donnera le coefficient K' expérimentalement aussi. Celui-ci est très sensiblement le même que celui qu'on obtiendrait dans la décomposition du composé diazoïque lui-même. Et ceci nous explique les difficultés rencontrées par les différents auteurs précités dans la phase initiale de la décomposition. En effet la plupart préparaient les composés diazoïques extemporainement à partir de leurs éléments (amine aromatique et acide nitreux). Comme ils ne tenaient pas compte de la vitesse de formation, réaction (I), ceci explique que les résultats obtenus par ces auteurs ne donnaient pour la constante de vitesse de la réaction une valeur constante qu'au bout d'un certain temps. C'est parce qu'ils ne tenaient pas compte de la vitesse de formation du diazoïque qu'ils postulaient implicitement instantanée alors que cette vitesse a une valeur finie et parfaitement mesurable.

Les résultats expérimentaux obtenus ont très bien confirmé nos vues théoriques.

Nous avons effectué les expériences suivantes :

I)- A 0° Diazotation de l'Adiazine (K'=0)

Nous avons opéré suivant la méthode indiquée pour le Thiazomide (voir p.43).

La réaction s'est montrée du premier ordre avec $K = 0,0056$
ou $k = 0,0129$

En doublant la quantité de nitrite, nous avons trouvé $K = 0,0111$
soit sensiblement une valeur double (Cf. page 48)

Nous avons ensuite effectué la diazotation à des températures diverses. Ceci nous a donné les valeurs de K et K' à ces températures. Nous avons cherché à relier ces différentes valeurs par des formules du type habituel d'Arrhenius, nous sommes arrivés aux formules (dont nous donnerons plus loin l'accord avec les résultats expérimentaux)

$$\begin{aligned}\log 10^4 k &= 10,350 - \frac{2.250}{T} & \log 10^4 K &= 9,988 - \frac{2.250}{T} \\ \log 10^4 k' &= 13,128 - \frac{3.306}{T} & \log 10^4 K' &= 12,766 - \frac{3.306}{T}\end{aligned}$$

Le pourcentage x de diazoïque nous était fourni par l'expérience. Or x est donné par la formule (21) page 8

$$x = \frac{k}{k - k'} (e^{-k't} - e^{-kt}) \quad \text{V. Planches III, IV et IX.}$$

Comme $\frac{k}{k - k'}$, est toujours assez voisin de l'unité, nous avons calculé

K sur la partie initiale de la courbe et K' sur la partie terminale par les formules

$$x = 1 - e^{-kt} \quad \text{et} \quad x = e^{-k't}$$

D'après la manière dont nous avons obtenu les coefficients k et k' (ou K et K') ceux-ci doivent se trouver entachés d'une légère erreur par défaut.

Voici les principales valeurs expérimentales trouvées à différentes températures. V. pages 8I et suivantes.

Temp. centi- grades	0°	5°	10°	15°	18°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°
$10^4 K$	56	78	111	152	184	208	250	370	450	640	720	810
$10^4 k$	129	179	253	349	423	478	600	850	1035	1470	1656	1863
$10^4 K'$			9	18	23	27,8	43	70	100	150	220	300
$10^4 k'$			21	41,4	53	64	99	161	230	345	506	690

Voici maintenant un tableau donnant la comparaison entre les valeurs trouvées et les valeurs calculées au moyen des formules logarithmiques, pour les k

Valeur. de k_4 $\times 10^4$	k_0	k_5	k_{10}	k_{15}	k_{18}	k_{20}	k_{25}	k_{30}	k_{35}	k_{40}	k_{45}	k_{50}
trou- vées	129	179	253	349	423	478	600	850	1035	1470	1656	1863
calcu- lées	129	180	250	350	420	480	630	850	1030	1560	1850	2300

Voici un tableau analogue pour les valeurs des k'

Valeurs. de k'	4	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
x_{10}												
Trouvées	?	?	20,7	42	65	99	161	230	345	506	690	
Calculées	?	?	27	44	70	108	163	265	365	540	780	

Etude du maximum de la courbe $x = x(t)$

Nous avons cherché si l'application des formules (32) et (33) du chapitre I donnant les coordonnées du maximum de la courbe $x = x(t)$ s'accordaient avec nos résultats expérimentaux.

$$t_m = \frac{\text{Log } \frac{k}{k'}}{k - k'} \quad (32)$$

$$x_m = e^{-k' t_m} \quad (33)$$

La dissociation n'étant sensible qu'au-dessus de 10°centigrades nous donnons ici un tableau comparatif des valeurs observées avec les valeurs calculées, en prenant pour k et k' les valeurs fournies par l'expérience.

Températures. centigrades	10	15	18	20	25	30	35	40	45	50
t_m calculé en mn.	98	68	54	47	33-34	24	17	12	9 $\frac{4}{10}$	7
t_m trouvé	90-120	60-70	50-60	40-50	31-34	20-25	15-20	12	9	7
x_m calculé	0,77	0,75	0,73	0,72	0,70	0,67	0,65	0,64	0,61	0,58
x_m trouvé	0,78	0,74	0,73	0,72	0,70	0,67	0,66	0,65	0,60	0,57

On voit que les résultats trouvés confirment parfaitement les vues théoriques émises au chapitre I.

Nous avons aussi étudié sur les données expérimentales les conséquences de la remarque I, chap. I, page (II)

D'après celle-ci les coordonnées du point d'inflexion de la courbe $x = x(t)$ sont données par

$$t_i = 2t_m \quad x_i = \left(1 + \frac{k'}{k}\right) x_m^2$$

Voici pour différentes températures étudiées les valeurs des t_i et x_i calculées et les valeurs fournies par l'expérience.

Tempér. centig.	10°	15°	18°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°
x_i cal- culé	67,7	62	60,3	59,3	57,3	54	32,6	50,5	46,5	44
x_i trou- vé	66	60-66	60	61	55-60	55	52	49	45	43
t_i cal- culé	196	136	108	94	67	48	34	24	19	14

La concordance des résultats expérimentaux et des valeurs calculées est excellente. Les k et k' ont été calculés par les formules logarithmiques.

Tout ceci repose sur les hypothèses suivantes qui se trouvent de ce fait confirmées.

a)- la réaction de diazotation est du premier ordre

b)- la décomposition du diazoïque s'effectue aussi suivant une réaction du premier ordre.

Ces deux hypothèses, déjà vérifiées directement, le sont encore par l'accord entre des résultats d'expérience avec les valeurs tirées des conséquences de l'étude cinétique théorique de cette double réaction.

Nous avons aussi vérifié l'invariance de k et k' avec la concentration initiale en Adiazine. Nous avons aussi vérifié les résultats relatifs à la variation de ces quantités avec les concentrations en nitrite et en ions H^+ .

En diminuant de moitié la quantité de nitrite intervenant dans les expériences de diazotation et en considérant k comme proportionnel à la quantité de nitrite en expérience, et k' comme indépendant de cette quantité, nous avons obtenu les résultats suivants en comparant les coordonnées des maximum calculés avec les formules (24) et (25) aux résultats d'expérience :

Températures en degrés centigrades	18°	20°	25°	30°	40°
t_m calculé en mn	90	73	50	38	18
t_m trouvé	90	60-90	50-55	35-40	15 - 20
x_m calculé	0,62	0,60	0,56	0,54	0,51
x_m lu	0,63	0,60	0,55	0,55	0,51

Ces résultats concordent bien de même si on opère avec une quantité double de nitrite.

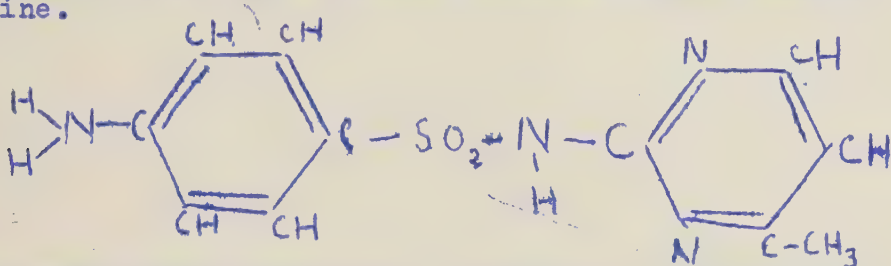
ETUDE DE LA DIAZOTATION DES AUTRES SULFAMIDES

DIAZOTATION DES METHYL-ADIAZINES

Diazotation de la Sumédine

Celle-ci nous a été fournie pure par la Maison Spécia.

La Sumédine est le para-amino-benzène-Sulfonyl-amino 2 méthyl 4 pyrimidine.



Nous avons opéré comme pour l'Adiazine et déterminé de la même façon à différentes températures les coefficients k et k' sur la réaction commençante et la réaction finissante.

En même temps nous avons vérifié les lois relatives à l'influence des concentrations en nitrite et en ions H^+ (sur k)

k et k' se trouvent bien représentés par les formules suivantes :

$$\log 10^4 k = 11,64 - \frac{2595}{T} \quad \log 10^4 K = 11,278 - \frac{2595}{T}$$

$$\log 10^4 k' = 14,87 - \frac{3930}{T} \quad \log 10^4 K' = 14,508 - \frac{3930}{T}$$

V. Planche X

Voici un tableau des valeurs de k , k' , t_m et x_m , à différentes températures. Maximum lu à 0° 18.

Température en 0° centi- grades	0°	5°	10°	15°	17°	18°	20°	25°
$10^4 k$	135	200	300	430	500	540	620	870
$10^4 k'$				16	20	22	26	43
$10^4 K$	58	87	130	185	217	235	270	378
$10^4 K'$				7	8,7	10	11	19
t_m en minu- tes				79	73	61	51	36
x_m				0,88	0,87	0,86	0,87	0,85

Températures en centigrades	30°	35°	40°	45°	50°
$10^4 k$	1.200	1.660	2.250	3.000	4.000
$10^4 k'$	80	130	200	350	480
$10^4 K$	522	720	979	1.300	1.740
$10^4 K'$	35	57	87	152	208
t_m	24	17	11	8	6
x_m	0,82	0,80	0,80	0,80	0,75

En doublant les concentrations inutiles en nitrite (ce qui double k et K) nous aurons pour les coordonnées des maxima des courbes :

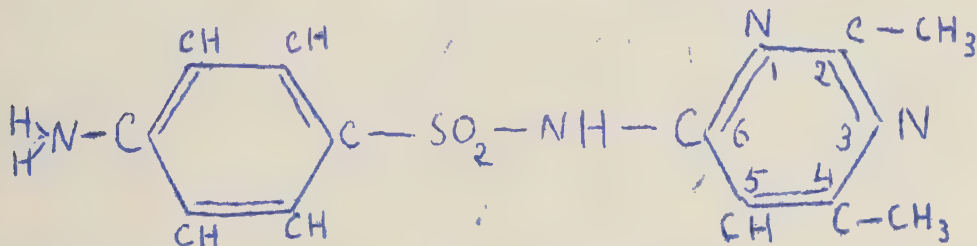
Températures centigrades	17°	18°	20°	25°	30°
t_m en minutes	40	38	32	21	13
x_m	0,92	0,92	0,91	0,91	0,90

N°

1

Diazotation de l'Elcosine

L'Elcosine nous a été fournie pure par la Maison Ciba.
C'est la 6 Sulfanilamido 2-4 di-méthyl pyrimidine.



Nous avons opéré comme pour l'Adiazine et la Sumédine.

k et k' ont été calculés à chaque température sur les branches commençante et finissante de la courbe $x = x(t)$.

Les résultats obtenus sont bien représentés par les formules :

$$\begin{aligned}\log 10^4 k &= 10,88 - \frac{2449}{T} & \log 10^4 K &= 10,518 - \frac{2449}{T} \\ \log 10^4 k' &= 18,84 - \frac{5471}{T} & \log 10^4 K' &= 18,478 - \frac{5471}{T}\end{aligned}$$

Voici un tableau indiquant les principaux résultats obtenus.
Maximum lu à 0° 25. V. Planche XI

Température- res centi- grades	0°	10°	15°	18°	24°	30°	35°	40°	45°	50°
$10^4 k$	83	124	245	288	440	630	850	1200	1520	2050
$10^4 K$	36	54	106	113	190	273	370	520	660	809
$10^4 k'$			1	2	3	6	13	23	44	80
$10^4 K'$					1,3	2,6	5,2	10	20	35

On voit que le diazoïque est relativement peu dissociable avec la température.

Nous allons comparer les valeurs calculées aux valeurs trouvées par expérience :

Températures centigrades	$10^4 k$ trouvé	$10^4 k$ calculé	$10^4 k'$ trouvé	$10^4 k'$ calculé
0°	85	83		
10°	126	124		
15°	237	245	1	1
24°	422	440	2,6	3
30°	632	630	6	6
35°	828	850	12	13
40°	1200	1200	23	23
45°	1550	1520	44	44
50°	2080	2050	80	80

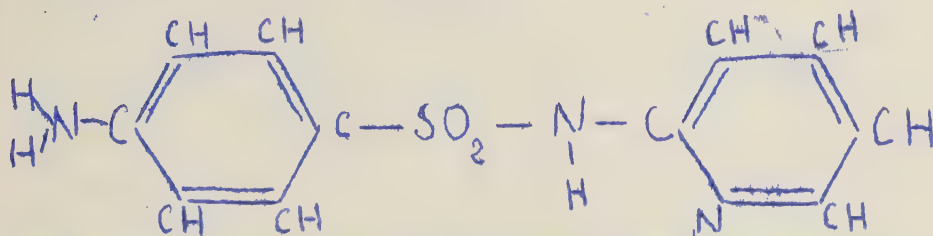
Nous allons maintenant donner un tableau donnant les coordonnées des maxima des courbes $x = x(t)$, à différentes températures, calculées avec les valeurs de k et k' déduites des formules logarithmiques ainsi que les valeurs expérimentalement trouvées pour ces quantités.

Températures centigrades	t_m en minutes calculé	t_m trouvé	x_m calculé	x_m trouvé
24°	114	environ 120	0,96	0,96
30°	74	70-80	0,96	0,96
35°	49	50	0,95	0,95
40°	33	30-35	0,93	0,91
45°	24	25	0,90	0,88
50°	16	15	0,88	0,85

On voit que l'accord entre ces valeurs est fort convenable.

DIAZOTATION DU DAGENAN

Ce Sulfamide est l'aminobenzène sulfamido pyridine.



M = 249

Le produit nous a été fourni par la Maison Spécia.

Nous avons suivi pour son étude la même marche que pour les composés précédents.

Les résultats sont réunis dans les formules :

$$\begin{aligned} \log 10^4 k &= 11,05 - \frac{2438}{T} & \log 10^4 K &= 10,688 - \frac{2438}{T} \\ \log 10^4 k' &= 11,78 - \frac{2942}{T} & \log 10^4 K' &= 11,418 - \frac{2942}{T} \end{aligned}$$

Ci-joint un tableau donnant les valeurs de k, k', K, K' calculées.

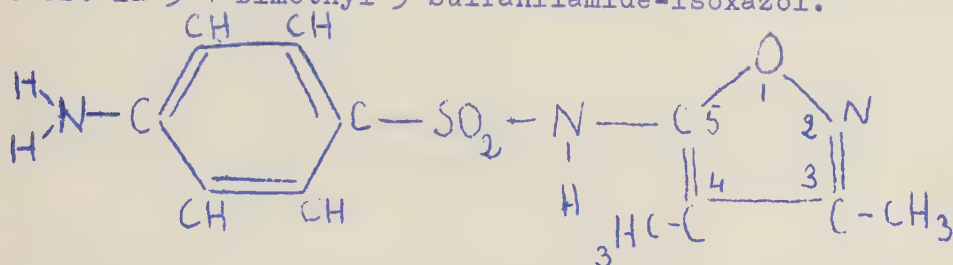
Températ. centigrad.	0°	10°	16°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°
$10^4 k$	131	275	410	540	740	1000	1380	1820	2400	3170
$10^4 K$	57	120	180	235	322	433	600	790	1040	1370
$10^4 k'$			40	56	81	120	170	240	340	470
$10^4 K'$			17	23	35,2	52	74	104	148	214

Voici un autre tableau des valeurs des t_m et X_m à différentes températures, d'une part calculées à partir des formules en $\log k$ et $\log k'$ et d'autre part trouvées par expérience. V. Planche XII.

Températ. centigrad.	16°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°
t_m calculé en min.	62	46-47	33	24	17	13	9 $\frac{6}{10}$	7
t_m lu	60	40-50	30	25	env. 15	10-15	10	6
x_m calculé	0,78	0,77	0,76	0,75	0,75	0,74	0,72	0,71
x_m lu	0,74	0,78	0,74	0,74	0,74	0,74	0,73	0,71

DIAZOTATION DE LA GANTRISINE

La Gantrisine nous a été fournie pure par la Maison Roche.
C'est la 3-4 Diméthyl 5 Sulfanilamide-isoxazol.



Nous avons toujours opéré dans les mêmes conditions.

Les résultats obtenus sont les suivants :

k et k' sont représentés par les formules :

$$\log 10^4 k = 10,777 - \frac{2385}{T} \quad \log 10^4 K = 10,415 - \frac{2385}{T}$$

$$\log 10^4 k' = 13,05 - \frac{3450}{T} \quad \log 10^4 K' = 12,688 - \frac{3450}{T}$$

Maximum lu à 0°21.

Voici un tableau des différentes valeurs de k, K, k' et K' à différentes températures :

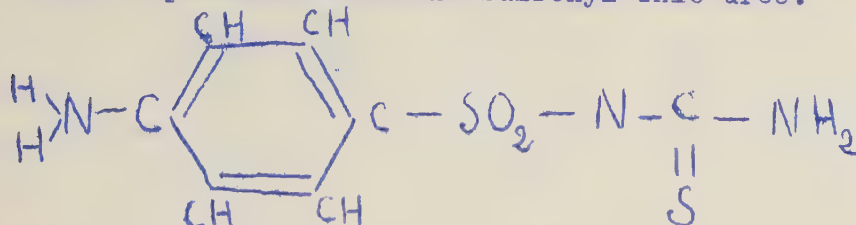
Températ.. centigrad	0°	5°	10°	21°	24°	30°	35°	40°	45°	50°
$10^4 k$	106	162	230	469	553	805	1080	1426	1888	2400
$10^4 K$	46	70	100	204	240	350	470	620	820	1050
$10^4 k'$			7,5	21	26	47	71	108	160	235
$10^4 K'$			3	9	11	20	31	46	69	100

Un autre tableau donne les valeurs des t_m et x_m calculées, comparées aux valeurs observées. V. Planche XIII.

Températures centigrades	21	24	30	35	40	45	50
t_m calculé en mn.	80	58	37	27	19	14	10
t_m observé	< 90	#60	30-40	25-30	20	15	10
x_m calculé	0,87	0,87	0,84	0,82	0,81	0,80	0,79
x_m observé	0,86	0,87	0,83	0,81	0,83	0,80	0,80

Diazotation du FONTAMIDE

Le Fontamide nous a été procuré pur par la Maison Spécia.
C'est le para-aminobenzène-Sulfonyl-Thio-urée.



M = 215

Nous avons toujours opéré dans les mêmes conditions.
k et k' sont bien représentés par les formules :

$$\log 10^4 k = 10,617 - \frac{2344}{T} \quad \log 10^4 K = 10,255 - \frac{2344}{T}$$

$$\log 10^4 k' = 25,00 - \frac{7560}{T} \quad \log 10^4 K' = 24,638 - \frac{7560}{T}$$

Maximum lu à 0° 20

Voici un tableau donnant les valeurs de k, k', K et K' à différentes températures.

Temp. Cent.	0°	10°	20°	26°	30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°
$10^4 k$	108	214	414	605	759	1012	1334	1788	2300	2900	3730
$10^4 K$	47	93	180	263	330	440	580	760	1000	1260	1620
$10^4 k'$					1,1	3	7	18	40	90	200
$10^4 K'$					0,5	1,3	3	8	17	39	86

Voici un autre yableau montrant l'accord entre les t_m et et les x_m
calculés pour différentes températures avec les valeurs observées.
V. Planche XIV.

Températures Centigrades	30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°
t_m calculé en minut.	87	57	40	26	18	13	9
t_m observé	>60	55	35-45	25	15-20	10-15	10
x_m calculé	0,99	0,98	0,97	0,95	0,93	0,89	0,84
x_m observé	0,100	0,99	0,98	0,94	0,93	0,88	0,82

Conclusions de l'étude de la diazotation des Sulfamides

La réaction de diazotation se présente donc pour les différents Sulfa-
mides comme se produisant toujours dans les mêmes conditions.
La réaction est toujours du premier ordre. Les coefficients k et k' va-
rient avec la température suivant une loi du type d'Arrhenius.
Les coordonnées calculées pour les maxima sont toujours d'accord avec
celles observées ce qui confirme que la réaction de diazotation est
bien du premier ordre.

Afin de généraliser les résultats obtenus dans l'étude des Sulfamides, nous avons diazoté l'Aniline par le même procédé dans les mêmes conditions.

Nous avons ensuite étudié la diazotation de certaines amines aromatiques puis enfin un certain nombre de dérivés substitués de l'Aniline. Dans les conditions où nous opérons, ces réactions se sont toujours montrées du premier ordre. Les résultats obtenus dans l'étude des Sulfamides s'étendent facilement aux amines aromatiques en général.

LA DIAZOTATION DE L'ANILINE

Nous l'avons étudiée avec la technique et les réactifs utilisés dans l'étude de la diazotation des Sulfamides.

Prise d'essai de 1cm³ de solution mère d'Aniline à 1 pour 1.000 (avec 20cm³ d'HCl pour 1.000) étendue à 100cm³. Diazotation par 1cm³ de solution de nitrite à 1 pour 1.000 pendant un temps variable. Prélèvement de 10cm³ et arrêt de la diazotation par le Sulfamate d'Ammoniaque (1mm³ de solution habituelle).

Cette prise amenée à 50cm³ est copulée avec 1cm³ de la solution d'Amine copulante. Toujours à la même longueur d'onde, nous procédons au dosage spectrophotométrique de l'aminoazoïque formé.

Dans ces conditions pour l'Aniline le maximum à 0° se situe à la division 26,5 de l'appareil. De plus il faut attendre longtemps avant de faire les mesures car la copulation est bien plus lente que pour les Sulfamides.

Ceci nous a amenés à étudier la vitesse de copulation du dérivé diazoïque qui est ici facilement mesurable.

La diazotation de 2cm³ de solution mère d'aniline amenés à 100cm³ par 1cm³ de solution de nitrite donne un maximum à 0° pour la division 36 de l'appareil.

La diazotation de 2cm³ de solution mère d'Aniline amenés à 100cm³ par 2cm³ de la solution de nitrite donne un maximum à la division 53.

Ces résultats s'expliquent facilement si l'on pense que la masse moléculaire de l'Aniline est 93 et celle du nitrite 69.

Avec 2cm³ de solution d'aniline pour 1cm³ de solution de nitrite, on n'a plus assez de nitrite pour diazoter toute l'amine. Il faudrait 1,47cm³ de la solution de nitrite. Donc, dans ce cas, on ne diazote

que $\frac{2}{1,47}$ cm³ soit 1,36cm³ d'amine. Le maximum doit donc se situer à $1,36 \times 26,5 = 36$, résultat expérimental trouvé. Pour 2cm³ de solution mère d'amine et 2cm³ de solution de nitrite, on trouve bien $26,5 \times 2 = 53$.

Nous avons pratiqué la diazotation de solution équimoléculaires d'amine et de nitrite. 1cm³ de solution $\frac{M}{100}$ d'Aniline amené à 100cm³ est

diazoté par 1cm³ de solution $\frac{M}{100}$ de nitrite, ce qui évite tout excès de l'un des réactifs. Voici les principaux résultats expérimentaux obtenus : V. Planche XV.

Expérience I - A 0° Centigrade.

Diazotation de 2cm³ de solution mère amenés à 100cm³ par 1cm³ de solution de nitrite.

Réaction du premier ordre, maximum 36 $K_0 = 0,0014$

Expérience II - A 0° Centigrade même expérience mais diazotation par 2 cm³ de nitrite.

Réaction du premier ordre, maximum 53 $K_0 = 0,0028$
soit le double de la valeur précédente.

Expérience III - A 18° -

$$K = 0,0055 \times 2$$

a) 1 cm³ de solution-mère d'Aniline amené à 100cm³ diazoté par 2 cm³ de solution de nitrite.

Réaction du premier ordre, maximum 26,5

b) 2 cm³ de la solution-mère d'Aniline amenés à 100cm³ diazotés par 2 cm³ de la solution de nitrite.

Réaction du premier ordre, maximum 53. $K = 0,0111$

Expérience IV - A 15° -

1 cm³ de solution-mère d'aniline amené à 100cm³ diazoté par 1cm³ de solution de nitrite.

Réaction du premier ordre. Maximum 26,5. $K = 0,0044$

Expérience V - A 20°

Ici nous assistons à une décomposition du dérivé diazoïque formé avec la température.

1 cm³ de solution-mère d'Aniline amené à 100cm³ est diazoté par 1 cm³ de nitrite. Maximum théorique 26,5.

Ici nous avons une réaction de formation du premier ordre suivie d'une réaction de décomposition également du premier ordre.

$$K_{20} = 0,0064 \quad t_m = 460 \text{ minutes environ} \quad x_m \cdot lu = 0,72$$

En appliquant la formule $x_m = e^{-k't_m}$ avec $t_m = 460 \text{ min.}$ et $x_m = 0,72$, on trouve $K'_{20} = 0,00031$ ou $k'_{20} = 0,00072$, valeur fort comparable à celle donnée par Cain et Nicoll (3).

Nous avons complété cette étude par la diazotation à 0° d'une solution renfermant 1 cm³ de solution d'Aniline $\frac{M}{100}$ amené à 100cm³, diazoté par 1 cm³ de solution de nitrite $\frac{M}{100}$

La réaction est toujours du premier ordre. $K_0 = 0,00095$

Or, avec 1 cm³ de solution de nitrite à un pour 1000, nous avons trouvé $K_0 = 0,0014$.

Ramenons cette constante au nitrite $\frac{M}{100}$ (0,69 pour 1000) nous trouvons pour la valeur théorique de K_0 dans notre expérience : $K_0 = 0,0014 \times 0,69 = 0,00096$,
valeur très voisine de la valeur trouvée.

Conclusion -

Dans les conditions où nous opérons la réaction de diazotation de l'Aniline est du premier ordre. La constante de vitesse est proportionnelle à la concentration initiale en nitrite, et, comme on devait s'y attendre, indépendante de la concentration initiale en amine.

Variation de K avec la température

La formule d'Arrhénius la plus convenable pour représenter la variation de K avec la température nous a semblé :

$$\log 10^4 K = 11,03 - \frac{2703}{T} \qquad \log 10^4 k = 11,392 - \frac{2703}{T}$$

De plus nous avons trouvé $K'_{20} = 0,00031$ ou $k'_{20} = 0,00071$

Cette valeur correspond très bien avec celle donnée par Cain et Nicoll (3) $k'_{20} = 0,00072$.

Nous donnons donc ici pour k' une formule d'Arrhenius qui s'accorde avec les valeurs de k' aux différentes températures par ces auteurs et avec celles que nous avons nous-même trouvées.

$$\log 10^5 k' = 20,00 - \frac{5315}{T}$$

Remarque - Les résultats que nous trouvons conformément à l'ordre de la réaction ne sont pas d'accord avec ceux donnés par certains auteurs (voir chapitre 3, page 106). Cela tient tout d'abord à ce que les conditions expérimentales influent sur l'ordre de la réaction comme il sera indiqué dans ce chapitre et aussi à ce que les auteurs qui ont étudié le problème de la diazotation (et notamment M. TASSILLY) n'ont pas semblé se préoccuper suffisamment de l'arrêt de l'action de l'acide nitreux qui continuait à agir après le prélèvement, ce qui contribue à fausser les résultats numériques, surtout au début de l'opération. Les premières mesures donnaient de ce fait des valeurs toujours trop élevées. Leurs résultats pour des temps plus longs où cette cause d'erreur est moins sensible s'accordent bien avec une réaction du premier ordre.

Notre interprétation de la réaction rend compte aussi des difficultés rencontrées par les auteurs qui ont étudié la décomposition des dérivés diazoïques.

Ces derniers trouvent pour le coefficient de vitesse k' des valeurs toujours trop faibles au début de la réaction. Cela tient à ce qu'ils considèrent la vitesse de diazotation comme instantanée (en la négligeant).

Les chiffres qu'ils donnent alors pour le dégagement d'azote dans la réaction (II) sont faussés au départ par ce fait que la formation du diazoïque n'est pas instantanée. De ce fait les valeurs initiales qu'ils trouvent sont trop faibles. L'application au dégagement d'azote de la formule (29) page 9 aux chiffres fournis par ces auteurs nous a donné d'excellents résultats. Les diverses explications données par ces auteurs de cette anomalie étaient diverses et compliquées. Elles trouvent bien mieux leur explication dans notre théorie.

DIAZOTATION DES TOLUIDINES

Nous avons étudié la diazotation de l'ortho et de la para-toluidine.

Para-Toluidine



A 0°. Diazotation dans les conditions habituelles.

Réaction du premier ordre. Maximum lu 22. V. Planche XV

$K = 0,0032$

A 0° -

Nous avons diazoté cette fois 1 cm³ d'amine $\frac{M}{100}$ amené à 100 cm³ par 1 cm³ de nitrite $\frac{M}{100}$

Réaction du premier ordre. K₀ trouve K₀ = 0,00215

Or, dans ce cas, la solution de nitrite est à 0,69 pour 1.000

En nous ramenant à la concentration habituelle en nitrite, nous aurons à multiplier ce résultat par $\frac{100}{69}$. On trouve ainsi :

$$K_0 \text{ 1 cm}^3 \text{ nitrite} = \frac{0,00215 \times 1000}{69} = 0,0031$$

valeur très voisine de la précédente.

A 18° - Dans les conditions habituelles nous avons trouvé K = 0,0120. Nous proposons pour représenter K en fonction de la température, la formule

$$\log 10^4 K = 10,36 - \frac{2418}{T} \quad \log 10^4 k = 10,722 - \frac{2418}{T}$$

Pour k' nous avons repris les chiffres donnés par Cain et Nicoll (3). Ceci nous a donné

$$\log 10^5 k' = 20 - \frac{5660}{T}$$

Dans ce cas, comme dans celui de l'Aniline, la coloration de l'Amino-azoïque est rose violacée et identique à celle obtenue avec les Sulfamides. La copulation est lente.

Ortho-Toluidine

Avec les conditions initiales habituelles nous n'avons pratiquement obtenu aucune coloration.

Nous avons alors modifié comme suit les conditions initiales :

Diazotation de 10cm³ amenés à 100cm³ de solution d'amine à 1 pour 1000 par 2cm³ de la solution de nitrite. On trouve, après corrections dues à l'acidité et à la concentration en nitrite :

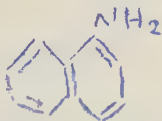
$$K_{16} = 0,0045 \quad \text{valeur très sensiblement égale à celle de l'aniline à cette température.}$$

Vitesse de copulation lente, du même ordre que celle de la para-toluidine.

DIAZOTATION DES NAPHTYLAMINES

V.Planche XVI

α-Naphtylamine



L'α-Naphtylamine étant peu soluble, on prépare la solution-mère en dissolvant 0,10g. d'amine dans 100cm³ à la faveur de l'acide acétique, en additionnant toujours de la même quantité d'HCl. (V. Page III).

1 cm³ de cette solution dilué à 100cm³ est diazoté par 1 cm³ de solution de nitrite. On copule comme d'habitude. La copulation est lente (plusieurs heures).

La réaction est toujours du premier ordre avec a 0° K₀ = 0,0037.

A 15°, K₁₅ = 0,0110 Maximum 9



Diazotation dans les conditions habituelles. Copulation lente. On trouve : $K_0 = 0,0032$. $K_{15} = 0,0155$
Maximum : 22.

DIAZOTATION DE LA BENZIDINE

. Planche XVI

La benzidine a été diazotée dans les conditions habituelles. Ici la copulation a été beaucoup plus rapide que pour les amines précédentes.

La teinte de l'amino-azoïque est aussi différente. Elle est intermédiaire entre le rose et le violet avec tendance à passer à la teinte lie de vin.

Réaction du premier ordre. Nous avons trouvé

$$K_0 = 0,0042$$

$$K_{15} = 0,0130$$

$$\text{Maximum lu } 2I$$

Ici comme la benzidine possède deux fonctions amine, il semble que la concentration en nitrite n'est que la moitié de sa valeur dans les expériences précédentes. Il semble donc que pour comparer les K trouvés aux valeurs relatives aux amines précédentes, il faille doubler les valeurs trouvées, ce qui donnerait :

$$K_0 = 0,0084$$

$$K_{15} = 0,0260$$

DIAZOTATION DE LA TOLIDINE

V. Planche XVI

Diazotation dans les conditions habituelles. Réaction toujours du premier ordre. Mêmes remarques générales que pour la Benzidine.

Maximum : 10,5

$$K_0 = 0,0023$$

$$K_{18} = 0,0100$$

Ici aussi il nous semble préférable de doubler les valeurs trouvées pour les K, ce qui donne :

$$K_0 = 0,0046$$

$$K_{18} = 0,0200$$

En effet dans le second cas l'équation d'Arrhenius correspondante serait

$$\log 10^4 K' = 11,98 - \frac{2817}{T} \quad \log 10^4 k = 12,342 - \frac{2817}{T}$$

ce qui donnerait pour B une valeur voisine de celles trouvées précédemment alors qu'en prenant les premières valeurs, on aurait $B = 1816$, valeur très différente de celles trouvées pour les autres amines.

Nous avons ensuite essayé la diazotation des Diamines ortho, méta et para.

La méthode utilisée ne nous a donné aucun résultat, même en faisant varier l'agent de nopolation, en remplaçant l'amine copulante par l'Naphtol ou le Thymol en milieu alcalin.

Ceci peut provenir du fait que ces amines sont trop oxydables ou bien de ce que la réaction de copulation est trop lente ou même inexistante. Nous avons aussi essayé la diazotation des Amino-phénols.

Aux concentrations habituelles, nous n'avons obtenu aucun résultat. En opérant à des concentrations dix fois plus fortes, en aminophénols, nous n'avons encore obtenu que de faibles colorations se prêtant mal à des lectures expérimentales.

Par contre nous avons eu un résultat positif avec les Ethers des Amino-phénols.

DIAZOTATION DES ETHERS DES AMINO-PHENOLS

Nous avons étudié successivement la diazotation de la para-Anisidine, de l'ortho et de la para-Phénétidine.

Nous avons été obligés de modifier la technique opératoire habituelle. La solution-mère est à 1g. pour cent d'éther avec la quantité d'HCl habituelle. 10cm³ de cette solution sont amenés à 100cm³ et diazotés par 2cm³ de solution de nitrite habituelle.

Nous avons constaté deux choses :

1) La diazotation est rapide

2) La copulation est très lente (une semaine environ) se prêtant très bien à des mesures de vitesse de réaction (voir plus loin).

Dans le cas des éthers, la coloration des Amino-azoïques est différente des colorations rencontrées jusqu'ici, la couleur est bleu violacé.

DIAZOTATION DE LA PARA-ANISIDINE

V. Planche XVI

Dans les conditions expérimentales indiquées précédemment et en effectuant les corrections dues à la variation des concentrations initiales, nous trouvons à 17°,

Réaction toujours du premier ordre.

$K_{17} = 0,0040$ Maximum dans les conditions de l'expérience : 52.

DIAZOTATION DE LA PARA-PHENETIDINE

Mêmes conditions expérimentales. Maximum lu 52.

Trouvé : $K_{17} = 0,0045$

$K_{19} = 0,0055$

DIAZOTATION DE L'ORTHO-PHENETIDINE

Mêmes conditions expérimentales. Maximum lu 52.

Nous avons mesuré K_{16} et trouvé : $K_{16} = 0,0075$

valeur nettement plus élevée que pour le dérivé para.

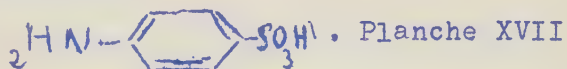
DIAZOTATION DES DERIVES SUBSTITUES DE L'ANILINE

Nous avons poursuivi notre étude par des recherches sur la diazotation des principaux dérivés de l'Aniline.

Nous commencerons la description de ces recherches par celles relatives aux dérivés voisins des Sulfamides que nous avons particulièrement étudiés.

Nous parlerons d'abord des Acides Sulfaniliques puis des Acides Amino-Benzoïques et de certains de leurs esters. Nous décrirons ensuite la diazotation des Anilines nitrées et chlorées.

DIAZOTATION DE L'ACIDE SULFANILIQUE



Celui-ci ayant une constitution très voisine du Sulfanilamide nous nous sommes attendus à des réactions similaires. L'expérience a bien confirmé ce point de vue.

La technique utilisée a été la même que pour les Sulfamides.

La réaction s'est toujours montrée du premier ordre.

Voici l'exposé des principaux résultats expérimentaux :

Températures Centigrades	0°	10°	21°	30°
$10^4 K$	11	28	68	140
$10^4 k$	25	64	156	322

La formule d'Arrhénius la plus convenable nous a paru :

$$\log 10^4 K = 12,10 - \frac{3019}{T} \quad \log 10^4 k = 12,462 - \frac{3019}{T}$$

Maximum lu : 37.

Nous avons aussi vérifié l'influence habituelle de la concentration initiale en nitrite.

Le dérivé diazoïque s'est montré stable jusqu'à 30°, ce qui confirme les résultats des auteurs ayant étudié la décomposition de ce dernier qui ne trouvent guère de décomposition avant 60°.

Dans les mêmes conditions l'acide méta-sulfanilique nous a donné

$K_0 = 0,0011$ valeur identique à celle trouvée pour le dérivé para.

DIAZOTATION DES ACIDES AMINO-BENZOÏQUES ET DE QUELQUES UNS DE LEURS ESTERS

Nous étudierons d'abord l'acide para-amino-benzoïque, très voisin des sulfamides comme constitution (antisulfamide) et deux de ses esters.

Acide para-amino-benzoïque Nc1ccc(cc1)C(=O)O V. Planche XVIII

Nous avons opéré dans les conditions habituelles.

Les résultats trouvés sont les suivants :

Réaction toujours du premier ordre. Maximum lu : 50

Voici un tableau résumant les principaux résultats

Températures Centigrades	0°	10°	30°	40°
$10^4 K$	22	45	140	280
$10^4 k$	51	103	322	644
$10^4 K'$			10	45
$10^4 k'$			23	103

Les variations de K et K' avec la température sont donnés par les relations

$$\log 10^4 K = 10,00 - \frac{2365}{T} \quad \log 10^4 k = 10,362 - \frac{2365}{T}$$

$$\log 10^4 K' = 21,44 - \frac{6193}{T} \quad \log 10^4 k' = 21,802 - \frac{6193}{T}$$

Nous avons aussi confronté les résultats trouvés pour les valeurs des coordonnées des maxima des courbes $x = x(t)$ avec les valeurs calculées à l'aide des formules (32) et (33) (pages IO et II).

Températures Centigrades	30°	40°
t_m calculé	88'	33 min.
t_m trouvé	environ 90	entre 30 et 40
x_m calculé	0,81	0,71
x_m trouvé	0,80	0,70

Les résultats concordent bien.

DIAZOTATION DU PARA-AMINO-BENZOATE DE BUTYLE (Scuroforme ou Butoforme)
V. Planche XVIII

Mêmes conditions expérimentales

Mêmes résultats généraux. Maximum lu 35.

Voici les principales valeurs de K trouvées et calculées par la formule donnée plus bas

	Calculées	Trouvées
K_0	35	34
K_{20}	166	170
K_{30}	340	340

La variation de K avec T est donnée par la formule

$$\log 10^4 K = 11,57 - \frac{2739}{T} \quad \log 10^4 k = 11,932 - \frac{2739}{T}$$

Jusqu'à 30° le dérivé diazoïque formé n'est pas dissocié.

DIAZOTATION DU PARA-AMINO-BENZOATE D'ETHYLE. V. Planche XVIII

Mêmes conditions expérimentales. A 0° on trouve : $K_0 = 0,0045$

Maximum 42

Remarque

Comparons dans cette série les maximum lus aux poids moléculaires

	Acide para-aminobenzoïque	Ester Butylique	Ester éthylique
M	137	193	165
Lu	50	35	42

On peut constater que les produits (M.maximum) sont sensiblement constants, ce qui signifie que, dans une même série de dérivés, l'intensité de la coloration de l'Aminoazoïque est proportionnelle aux nombres de moles dissous.

Nous verrons plus loin que les vitesses de copulation sont mesurables.

DIAZOTATION DE L'ACIDE ORTHO-AMINO-BENZOIQUE V. Planche XVIII

Nous avons diazoté cet acide dans les conditions habituelles à 21°

Nous avons toujours trouvé la réaction du premier ordre avec ici

$$K_{21^\circ} = 0,0170 \quad \text{Maximum lu } 27.$$

DIAZOTATION DE L'ACIDE META-AMINO BENZOÏQUE

-69-
V. Planche XVIII

Diazotation dans les conditions habituelles.

Trouvé $K_0 = 0,0045$ $K_{18} = 0,0170$

A l'aide de ces résultats nous avons trouvé : Maximum lu 21

$$\log 10^4 K = 10,97 - \frac{2543}{T} \quad \log 10^4 k = 11,332 - \frac{2543}{T}$$

On en déduit $K_{21} = 0,0209$

Si nous comparons les constantes K_{21} pour les trois acides o, m et p, aminobenzoïques on trouve

Acide Ortho $K_{21} = 0,0170$

Méta $K_{21} = 0,0209$

Para $K_{21} = 0,0092$

DIAZOTATION DES NITRANILINES

V. Planche XIX

Nous avons effectué la diazotation des trois nitranilines o, m et p dans les conditions expérimentales habituelles.

Nous avons constaté une copulation immédiate et une coloration inhabituelle de l'Amino-azoïque qui est jaune-orange et, de plus, relativement peu stable (quelques heures au plus).

Les réactions de diazotation sont toujours du premier ordre.

Diazotation de l'Ortho-Nitraniline

Trouvé : $K_0 = 0,0025$ $K_{20} = 0,0110$

ce qui conduit à : $\log 10^4 K = 10,80 - \frac{2566}{T}$

$$\log 10^4 k = 11,162 - \frac{2566}{T}$$

Diazotation de la Méta-Nitraniline

Trouvé : $K_0 = 0,0043$ $K_{21} = 0,0155$

ce qui conduit à :

$$\log 10^4 K = 9,73 - \frac{1970}{T} \quad \log 10^4 k = 10,092 - \frac{1970}{T}$$

Diazotation de la Para-Nitraniline

Trouvé : $K_0 = 0,0045$ $K_{22} = 0,0180$

d'où l'on tire :

$$\log 10^4 K = 9,73 - \frac{2.205}{T} \quad \log 10^4 k = 10,092 - \frac{2205}{T}$$

DIAZOTATION DES CHLORANILINES

V. Planche XIX

Nous avons étudié les réactions de diazotation des trois chloranilines o, m et p dans les conditions expérimentales habituelles.

Ortho-Chloraniline

Trouvé $K_0 = 0,0033$ Maximum lu 21

Méta-Chloraniline

$K_0 = 0,0020$ Maximum lu 46

$K_0 = 0,0022$
mesurable)

$K_{13} = 0,0057$

copulation assez lente (vitesse

Les réactions de diazotation sont toujours du premier ordre.

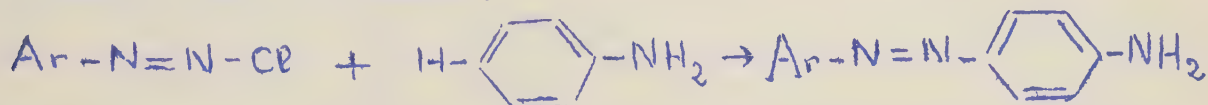
$$\log 10^4 K = 10,45 - \frac{2487}{T}$$

$$\log 10^4 k = 10,812 - \frac{2487}{T}$$

ETUDE DES REACTIONS DE COPULATION

Dans les cas où la copulation n'est pas trop rapide, il nous a été possible de faire des mesures des vitesses de copulation et d'étudier l'ordre de ces réactions.

La réaction est la suivante :



Expérimentalement voici comment nous avons procédé : prenons le cas étudié le premier, celui de l'Aniline.

Nous avons diazoté 2cm³ de solution mère d'Aniline amenés à 100cm³ par 2cm³ de solution de nitrite habituelle à 18°.

Au bout de six heures de diazotation nous avons prélevé 10cm³ de cette solution, arrêté la diazotation par le Sulfamate d'Ammoniaque, amené à 50cm³ et copulé avec 1cm³ de l'Amine copulante habituelle.

Nous avons porté cette solution dans la cuve du spectrophotomètre et fait nos mesures pour des temps divers et soigneusement notés.

V. Planche XX.

La lecture maxima (à copulation terminée) a donné 48.

Les lectures aux temps divers nous ont donné les pourcentages de diazoïque copulé. Somme toute, nous avons obtenu les quantités copulées en fonction du temps, ce qui nous permet de connaître la courbe $y = y(t)$ donnant les quantités de diazoïque copulé.

La réaction de copulation nous est apparue du premier ordre et régie par l'équation (2) page 5. Nous déterminerons, comme pour les réactions de diazotation la valeur du coefficient constant K ($K = 2,303 k$) Pour l'Aniline nous avons trouvé $K = 0,0075$

Nous avons aussi expérimenté à 17° avec 1 cm³ de solution mère à 1 pour 1000 amené à 100cm³ diazotés par 2cm³ de solution de nitrite.

Copulation au bout de 5 heures 30. Lecture maxima 26,5

La réaction est toujours du premier ordre et donne : $K_{17} = 0,0070$

Pour les Toluidines, les vitesses de copulation sont encore plus faibles, surtout pour l'Ortho. (valeurs voisines de 0,0001)

Pour les Naphtylamines, copulation également lente (plusieurs heures) Benzidine et Tolidine sont à copulation rapide.

Pour les éthers des Aminophénols, la copulation est extrêmement lente (environ une semaine)

Pour la para-Anisidine, nous avons trouvé $K_{17} = 0,000087$

avec le temps exprimé en minutes, ou $K_{17} = 0,0052$ en exprimant le temps en heures.

Pour la Para-Phénétidine, on trouve : Temps en minutes $K_{17} = 0,000083$

$K_{19} = 0,00010$

Temps en heures $K_{17} = 0,0050$

$K_{19} = 0,0063$

Pour l'Ortho-Phénétidine, nous avons trouvé :

$$K_{16} = 0,00010$$

(t en minutes)

$$K_{16} = 0,0060$$

(t en heures)

Pour tous les Sulfamides, la copulation est très rapide et terminée en moins de 5 minutes.

Pour les acides Amino-Benzoïques, nous avons trouvé les résultats suivants : (temps en minutes)

Acide Ortho $K_{22} = 0,0045$

Acide Méta $K_{18} = 0,066$

Acide Para $K_{22} = 0,091$

Pour les nitranilines, la diazotation est trop rapide pour se prêter à des mesures.

Nous avons aussi déterminé K pour la Para-Chloraniline.

$$K_{15} = 0,065$$

En résumé, les réactions de copulation apparaissent du premier ordre, avec des vitesses souvent mesurables.

Nous essaierons au prochain chapitre d'interpréter ces réactions.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) - FERY. Spectrophotomètre à absorption. Bull. des séances de la Soc. Française de Physique. 4 Mars 1910. p. 185 à 190.
- 2) - LETELLIER. Thèse de Diplôme Sup. de Pharm. Fac. de Pharm. Nov. 1930.
- 3) - CAIN et NICOLL. Trans. Chem. Soc. 190 2. 81. 1412.
- 4) - WATERS. Trans. Chem. Soc. 1937 2.007
- 5) - HEY et WATERS. Chem. Rev. 1937. 21. 169
- 6) - MOELWYN Hughes et P. JOHNSON. Trans. Farad. Soc. 1940 36. 948
1941 37. I.
1941 37. 283
- 7) - BREDIG et FRAENKEL. Z. Physik. Chem. 1907. 60. 207
- 8) - NEWLING, STAVELEY et MOELWYN Hughes. Trans. Farad. Soc. 1907.
60. 207
- 9) - HAUSSER et MULLER. Bull. Soc. Chim. 1892. 7. 721
1893. 9. 353
Comptes Rendus. 1892. 114. 549. 669. 760.
1438.
- 10)- HANTZSCH. Ber. 1900. 33. 2517
- 11)- E. TSAAILLY. Comptes Rendus T. 157 P. 1148 à 1150
158 P. 335 et 489
Bull. Soc. Chim. Fr. 1920. 27. 19

Température 0° C

Temps en minutes	lu sur la production	% Diazoté	K
5	1,8	7	0,0064
10	3,6	14	0,0066
15	5,5	21	0,0068
20	6,8	26	0,0066
30	8,6	37	0,0067
40	10,8	46	0,0067
50	14	54	0,0067
60	15,6	60	0,0067
80	18,4	70	0,0065
90	19,5	75	0,0067
120	21,2	84	0,0066
150	23,4	90	0,0067
très long	26	100	

Solution-mère 1cm³
dans 100 cm³
Diazotés avec 1cm³
de solution de
Nitrite

Valeur la plus probable de K

K = 0,0067

Température 10° C

Temps en mn.	Lecture de l'ap pareil	% Dia-zoté	K
5	3,4	13	0,0120
10	6,5	25	0,0125
15	9,1	35	0,0125
20	11,4	44	0,0125
25	13,3	51	0,0124
30	15,1	58	0,0126
40	18,2	70	0,0130
50	20,0	77	0,0127
60	21,3	82	0,0124
90	24,2	93	0,0128
Total	26	100	

 Valeur moyenne de K_{10°} = 0,0126

Température 15° C

Temps en mn.	Lecture	% Diazoté	K
5	4,7	18	0,0172
10	8,3	32	0,0168
15	11,7	44	0,0169
20	14,0	54	0,0169
30	18,0	69	0,0168
40	20,5	79	0,0170
50	22,4	86	0,0171
60	23,7	91	0,0175
70	24,4	94	0,0174
Total	26		

 Valeur moyenne K_{15°} = 0,0170

Remarque : Ne pouvant indiquer tous nos résultats numériques détaillés, nous avons choisi l'exemple d'un composé à diazoïque stable, le Thiazomide, et celui d'un sulfamide à diazoïque instable, l'Adiazine, et nous avons exposé une partie de nos expériences relatives à ces deux corps à titre d'exemple.

Température 17°C

Temps en mn.	Lecture re de l'app.	% Diazo- té	K
5	4,7	18	0,0170
10	8,8	34	0,0182
15	12,2	47	0,0184
20	14,8	57	0,0184
30	18,5	71	0,0179
40	21	81	0,0186
50	22,8	88	0,0184
60	23,9	92	0,0183
90	25,5	97	0,0185

Total 26 100

Valeur moyenne $K_{17^{\circ}} = 0,0183$ Température 19°C

Temps en mn.	Lecture appa- reil	% Diazo- té	K
5	5,5	21	0,0206
10	9,9	38	0,0208
15	13,5	52	0,0210
20	16,1	62	0,0210
30	20,2	77	0,0212
40	22,1	81	0,0206
50	23,8	91	0,0209
60	24,7	95	0,0213

Total 26 100

Valeur moyenne $K_{19^{\circ}} = 0,0209$ Température 24°C

3	4,4	17	0,0270
5	6,8	26	0,0262
10	11	46	0,0268
15	15,6	60	0,0266
20	18,5	71	0,0269
25	20,5	78,5	0,0270
30	21,8	84	0,0265
35	23,1	89	0,0270
40	23,7	91	0,0262
45	24,2	93	0,0262
50	24,7	95	0,0262

Total 26 100

Valeur moyenne $K_{24^{\circ}} = 0,0267$ Température 25°C

5	7,0	27	0,0274
10	12,2	47	0,0276
15	15,9	61	0,0273
20	18,5	71	0,0265
30	22,1	85	0,0275
40	23,9	92	0,0274
50	25	96	0,0282
60	26	100	

Total 26 100

Valeur Moyenne
 $K_{25^{\circ}} = 0,0273$ Température 30°C

5	9,1	35	0,0374
10	14,8	57	0,0367
15	18,7	72	0,0369
20	21,3	82	0,0372
25	22,8	88	0,0370
30	23,9	92	0,0366
40	25,2	97	0,0380

Total 26 100

Valeur moyenne de K
 $K_{30^{\circ}} = 0,0369$ Température 40°C

5	13	50	0,0600
10	19,5	75	0,0602
15	22,9	88	0,0610
20	24,4	94	0,0611
25	25,2	97	0,0605

Total 26

Valeur moyenne
 $K_{40^{\circ}} = 0,0608$

EXPERIENCES MONTRANT L'INVARIANCE DE K
AVEC LA CONCENTRATION EN THIAZOMIDE

Nous avons fait varier la concentration initiale en Thiazomide sans modifier les concentrations en nitrite et en acide.

1ère expérience.

Solution-mère à 0,05g. pour 100cm³ au lieu de 0,10 de sulfamide.

Même concentration en HCl. Diazotation avec 2cm³ de nitrite.

Tout d'abord on obtient le maximum à 14, soit la moitié de 28

A 29° K calculé = $0,035 \times 2 = 0,070$ pour la solution-mère habituelle

Temps en minutes	Lecture	%	K
2'30"	4,5	33	0,070
5'	7,7	55	0,070
7'30"	9,8	70	0,071
10'	11,2	80	0,070
15'	12,7	91	0,071
20'	13,5	96	0,070
30'	14	100	0,070
40'	14	100	

2ème expérience.

Solution-mère à 0,025g. dans 100cm³ avec 2cm³ HCl

Prélevé 2cm³,5 dans 250cm³. Diazoté avec 5cm³ de nitrite à 29°

2'30"	6,5	33	0,070
5'	11	55	0,070
7'30"	14	70	0,070
10'	16	80	0,070
15'	18,2	91	0,071
20'	19,2	96	0,070
T	20	100	

3ème Expérience.

A 26°5 K calculé = 0,0300

Solution à 0,20g de Thiazomide dissous dans 100cm³ d'eau avec 2cm³ d'HCl

Prélevé 1cm³ dans 100 cm³. Diazoté avec 1 cm³ de nitrite. Prélevé 5cm³ dans 50cm³ d'eau.

Temps en minutes	Lecture	%	K	
5	8,2	29	0,0302	
10	13,5	50	0,0303	
15	17,5	65	0,0300	
20	20,2	75	0,0302	
30	23,5	87	0,0301	K = 0,0300
40	25,3	94	0,0300	
50	26,7	97	0,0302	
60	27	100	0,0300	
90	27	100		

4ème Expérience.

A 26°5 K calculé = 0,0300

Solution-mère 0,30g. de Thiazomide pour 100cm³ avec 2cc HCl

1 cm³ de cette solution étendu à 100 est diazoté avec 1cm³ de nitrite

Prélèvement 5cm³ pour 50cm³

5	11,8	29	0,0300	
10	20,2	50	0,0300	
15	26	65	0,0300	
20	30,2	75	0,0300	K = 0,0300
30	35	87	0,0300	
40	37,5	94	0,0300	
50	39	97	0,0300	
60	40,2	99	0,0300	
90	40,5	100		

Ces expériences nous montrent deux choses :

- 1°) K est indépendant de la concentration initiale en Thiazomide
- 2°) Le chiffre lu sur l'appareil est à acidité constante, proportionnel à la quantité de Sulfamide.

EXPERIENCES MONTRANT L'INFLUENCE DES FACTEURS
DE LA REACTION SUR LA DIAZOTATION (Suite)

Expériences montrant l'influence de NO₂H

A 30°

Solution à 0g,10 de Thiazomide et 2cm³ HCl pour 100cm³
Prélevé 1cc dans 100cm³, diazoté avec 1cm³ de nitrite

Temps en minutes	Lecture	%	K	
2'30"	5,6	20	0,039	Calculé 0,0369
5'	10	35	0,037	
7'30"	13,3	47	0,037	
10'	16	57	0,037	
20'	23	82	0,037	
30'	26	93	0,037	
40'	27	97	0,037	
50'	28	100	0,037	
T	28	100	0,037	

A 30°

1cm³ de la même solution mère dans 100cm³ diazoté avec 2cm³ de nitrite

	Lecture	%	K	
2'30"	10	35	0,074	K trouvé 0,074
5'	16	57	0,074	
7'30"	20	72	0,074	
10'	22,5	82	0,074	soit le double de 0,037
17'30"	26,5	95	0,074	
27'30"	28	T		
37'30"	28			

A 30° 1 cm³ de solution mère de Thiazomide diazoté avec 4cm³ de nitrite.

Temps en minutes	Lecture	%	K
2'30"	16	58	0,148
5'	23	82	0,148
7'30"	25,5	91	0,148
10'	27,2	97	0,148
Total	28	100	0,148

K = 0,148

Soit 4 fois la valeur obtenue avec 1cc de nitrite

A 24° 1 cm³ de solution mère de sulfamide diazoté avec 1 cm³,5 de nitrite

Temps en minutes	Lecture	%	K
5'	9	37	0,0400
10'	15,3	60	0,0400
15'	19	75	0,0400
20'	21,5	85	0,0400
25'	23	90	0,0400
30'	24	94	0,0400
Total	25,5	100	

K trouvé :
0,0400
Calculé K =
0,0399

A 22° 1 cm³ de solution mère dans 100 cm³ diazoté avec 2 cm³ de nitrite

10'	8,35	65	Prélevé 5cc dans 10cc 0,0450
20'	11,7	88	0,0450
30'	12,5	97	0,0450
40'	13		

Calculé
K = 0,0448
K trouvé :
0,0450

A 26° 1 cm³ de solution mère diazoté avec 0cm,5 de nitrite

5'	4,2	16	0,0150
10'	7,5	29	0,0150
15'	9,4	40	0,0150
20'	13	50	0,0150
25'	15	58	0,0150
30'	16	64	0,0150

K calculé :
0,0150

Expériences montrant l'influence de la concentration
des ions H^+ sur la vitesse de diazotation

-79-

Ces expériences se divisent en deux groupes.

Dans le premier groupe nous avons fait des solutions de sulfamide à acidités variables. La solution mère est fabriquée avec toujours 0,10gr de Thiazomide pour 100cm³, mais dissous avec des quantités variables d'acide.

Même dilution, même quantité de nitrite.

A 22° Solution mère faite avec 1cm³ d'HCl
(au lieu de 2cm³ habituels)

A 24° Solution mère avec
3cm³ d'HCl

Temps en minutes	Lecture	%	K
5'	2,5	13	0,0120
10'	4,7	25	0,0120
15'	6,5	34	0,0120
20'	8	42	0,0120
25'	9,5	50	0,0120
30'	10,6	56	0,0120
35'	11,7	62	0,0120
40'	12,7	67	0,0120
50'	14,2	75	0,0120
Total	19	100	0,0120

K 1cm³ d'HCl = 0,0120

K 2cm³ d'HCl vaut 0,0240
soit le double

Temps en minutes	Lecture	%	K
4'	7,8	30	0,0400
8'30"	12,5	54	0,0400
12'	15,7	67	0,0400
20'	19,7	84	0,0400
30'	22	94	0,0400
60'	23,5	100	0,0400
Total	23,5	100	0,0400

K 3cm³ HCl = 0,0400

K 1cm³ HCl à 24° = 0,0269

K 3cm³ $\frac{3}{2}$ x 0,0269

A 24° Solution mère à 4cm³ d'HCl

A 24° Solution mère à 5cm³ HCl

Temps en minutes	Lecture	%	K
3'	7,9	31	0,0522
5'30"	12,6	49	0,0532
10'	17,9	70	0,0532
20'	23,5	92	0,0532
30'	25,5	100	0,0532
Total	25,5	100	0,0532

K_{24°} (4cm³ HCl) calculé 0,0538
trouvé 0,0532

Temps en minutes	Lecture	%	K
4'15"	12,7	48	0,0665
7'	16,8	66	0,0665
11'	20,9	82	0,0665
20'	24,2	95	0,0665
60	25,5	100	

K calculé = $\frac{0,0269 \times 5}{2}$

= 0,0670

K trouvé : 0,0665

Dans le second groupe d'expériences, nous avons fait varier la quantité de solution-mère diazotée sans faire varier le titre ni en amine ni en HCl.

Comme nous avons montré que la concentration en amine est sans influence, seule la variation de (H^+) agira. Nous diluons dans 100cm³ et diazotons avec 1cm³ de solution de nitrite.

A 24°

1cm³,5 de solution mère
Prélevé 5cc dans 50cc

Temps en minutes	Lecture	%	K
5	7,4	37	0,0400
10	12,4	60	0,0400
15	15	75	0,0400
20	10,8	84	0,0400
25	18	90	0,0400
30	18,8	94	0,0400
40	19,4	97	0,0400
50	20	100	

A 22°

Pris 2cm³ de solution mère
Prélevé 5cm³ dans 50cm³

Temps en minutes	Lecture	%	K
5	10,5	40	0,045
7'30"	14	54	0,045
10	16	64	0,045
20	22	88	0,045
30	24,5	95	0,045
40	25,5	98	0,045
Total	26	100	

$$K_{24} (1cm^3) = 0,0270$$

$$K_{22} (1cm^3) = 0,024$$

$$K_{24} (1cm^3) \times 1,5 = 0,027 \times 1,5 = 0,0399$$

$$K_{22} (2cm^3 \text{ calculé}) 0,048$$

A 21°

Solution à 0cm³,5 de solution-mère

Temps en minutes	Lecture	%	K
10	3,1	23	0,0112
20	5,5	40	0,0112
30	7,3	54	0,0112
40	9	65	0,0112
50	9,9	73	0,0112
60	10,6	79	0,0112
70	11,3	84	0,0112
Total	13,5	100	

$$K_{21} (1cm^3) = 0,0230 \text{ soit sensiblement le double de } K_{21} (1/2 cm^3)$$

A 26°

Pris 4cm³ de solution-mère
Prélevé 2cm³ dans 50cm³

Temps en minutes	Lecture	%	K
2'30"	10,7	49	0,118
5	16,5	74	0,118
7'30"	19,7	88	0,118
10	21	94	0,118
15	22	98	0,118
20	22,4	100	0,118
25	22,4	100	0,118
30	22,4	100	0,118

$$K_{26} (4cm^3) = 0,118, \text{ soit 4 fois}$$

$$K_{26} (1cm^3) \text{ qui vaut } 0,0295$$

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ADIAZINE

Diazotation de l'Adiazine à 0°

1cm³ de solution mère ainsi constituée :

Adiazine	Ogr,10
HCl pur	2cc
Eau qsp	100cc

est étendu à 100cm³.

On laisse la température s'équilibrer pendant une heure, puis on diazote avec 1 cm³ de nitrite de soude à 1%.

Voici les résultats obtenus :

Temps en minutes	Lecture de l'appareil	% Diazoté	K observé
10	2,5	12	0,0056
20	4,8	23	0,0057
30	6,7	32	0,0056
40	8,4	40	0,0055
50	9,9	47	0,0055
60	11,3	54	0,0057
70	12,4	59	0,0055
80	13,4	64	0,0055
90	14	69	0,0056
100	15,1	72	0,0055
120	16,6	79	0,0056
150	17,8	85	0,0055
180	18,5	88	0,0051
210	19,5	93	0,0054
240	20	95	0,0054
270	20,4	97	0,0056
Diazotation totale	21	100	

Valeur moyenne de K_o K_o = 0,0056

k_o = 0,0129

2ème Expérience

Mêmes conditions mais avec 2cm³ de nitrite à 1 %. pour diazoter

Temps en minutes	Lecture de l'appareil	% Diazoté	K
10	4,6	22	0,0108
20	8,4	40	0,0111
30	11,3	54	0,0112
40	13,4	64	0,0111
50	15,1	72	0,0110
60	16,6	79	0,0113
90	18,9	90	0,0111
Diazotation totale	21	100	

Valeur Moyenne

$$K_{2\text{cm}^3} = 0,0111$$

soit sensiblement le double de la valeur précédente

DIAZOTATION DE L'ADIAZINEA 15°

$$\begin{array}{llll}
 k = 0,0350 & k' = 0,0044 & \frac{k}{k-k'} = 1,14 \\
 K = 0,0152 & K' = 0,0019 &
 \end{array}$$

TEMPS en minutes	$e^{-k't}$	e^{-kt}	x calculé	Lecture de l'ap- pareil	x lu
5	0,98	0,84	0,16	3,2	0,15
10	0,96	0,70	0,30	6,3	0,30
15	0,94	0,59	0,40	8,5	0,40
20	0,92	0,50	0,46	9,8	0,47
25	0,90	0,42	0,55	11,5	0,54
30	0,88	0,35	0,60	12,5	0,59
35	0,86	0,29	0,63	13,2	0,63
40	0,84	0,25	0,67	14	0,666
45	0,80	0,21	0,69	14,5	0,69
50	0,80	0,17	0,72	15	0,71
55	0,79	0,15	0,73	15,2	0,72
60	0,77	0,12	0,74	15,5	0,74
70	0,74	0,09	0,74	15,5	0,74
80	0,70	0,06	0,73	15,3	0,73
90	0,67	0,04	0,72	15,1	0,72
100	0,65	0,03	0,71	15	0,71
120	0,59	0,015	0,66	14	0,666
150	0,52	0,01	0,59	12,5	0,60
180	0,45		0,50	10,5	0,50
210	0,40		0,47	10	0,46
300	0,25		0,28	6	0,27

ADIAZINE à 25°

$k = 0,0630$

$k' = 0,0108$

$\frac{k}{k-k'} = 1,20$

$K = 0,027$

$K' = 0,0047$

Temps en minutes	$e^{-k't}$	e^{-kt}	x calculé	Lecture de l'ap- pareil	x observé
5	0,95	0,73	0,26	5,5	0,25
10	0,94	0,54	0,43	9	0,43
15	0,85	0,39	0,55	11,5	0,54
20	0,81	0,29	0,62	13	0,61
25	0,76	0,21	0,66	14	0,66
28	0,74	0,17	0,68	14,5	0,69
31	0,71	0,13	0,70	15	0,71
34	0,70	0,12	0,70	15	0,71
37	0,67	0,10	0,68	14,5	0,69
40	0,65	0,09	0,67	14	0,66
43	0,63	0,09	0,65	13,5	0,64
46	0,61	0,06	0,64	13,5	0,64
50	0,58	0,05	0,63	13,2	0,63
55	0,55	0,03	0,62	13	0,62
60	0,52	0,02	0,60	12,5	0,60
70	0,47	0,01	0,55	11,5	0,54
80	0,42	< 0,01	0,50	10,5	0,50
90	0,38		0,46	9,7	0,46
120	0,27		0,32	7	0,33
150	0,20		0,24	5	0,24
180	0,14		0,17	3,5	0,17

ADIAZINE à 30°

$$k = 0,0850$$

$$K' = 0,0163$$

$$\frac{k}{k-k'} = 1,24$$

$$K = 0,037$$

$$K' = 0,0071$$

Temps en Minutes	$e^{-k't}$	e^{-kt}	x calculé	Lecture de l'ap-pareil	x observé
5	0,94	0,65	0,36	7,5	0,36
10	0,85	0,43	0,52	11	0,52
15	0,78	0,30	0,60	12,5	0,60
20	0,72	0,18	0,67	14	0,67
25	0,67	0,12	0,67	14	0,67
28	0,63	0,09	0,645	13,5	0,64
31	0,60	0,07	0,64	13,3	0,63
34	0,58	0,06	0,63	13	0,62
37	0,55	0,05	0,62	13	0,62
40	0,52	0,03	0,60	12,7	0,60
43	0,50	0,02	0,59	12,5	0,59
46	0,47	0,01	0,57	12,3	0,58
50	0,44	<0,01	0,55	11,5	0,55
55	0,41		0,51	10,5	0,50
60	0,38		0,47	10	0,48
70	0,32		0,40	8,5	0,40
80	0,27		0,33	7	0,33
90	0,23		0,29	6	0,28
120	0,14		0,17	3,5	0,17
150	0,09		0,11	2,5	0,12
180	0,05		0,06	1 +	0,05

ADIAZINE à 40°

$$\begin{array}{lll}
 k = 0,156 & k' = 0,0365 & \frac{k}{k-k'} = 1,30 \\
 K = 0,068 & K' = 0,0159 &
 \end{array}$$

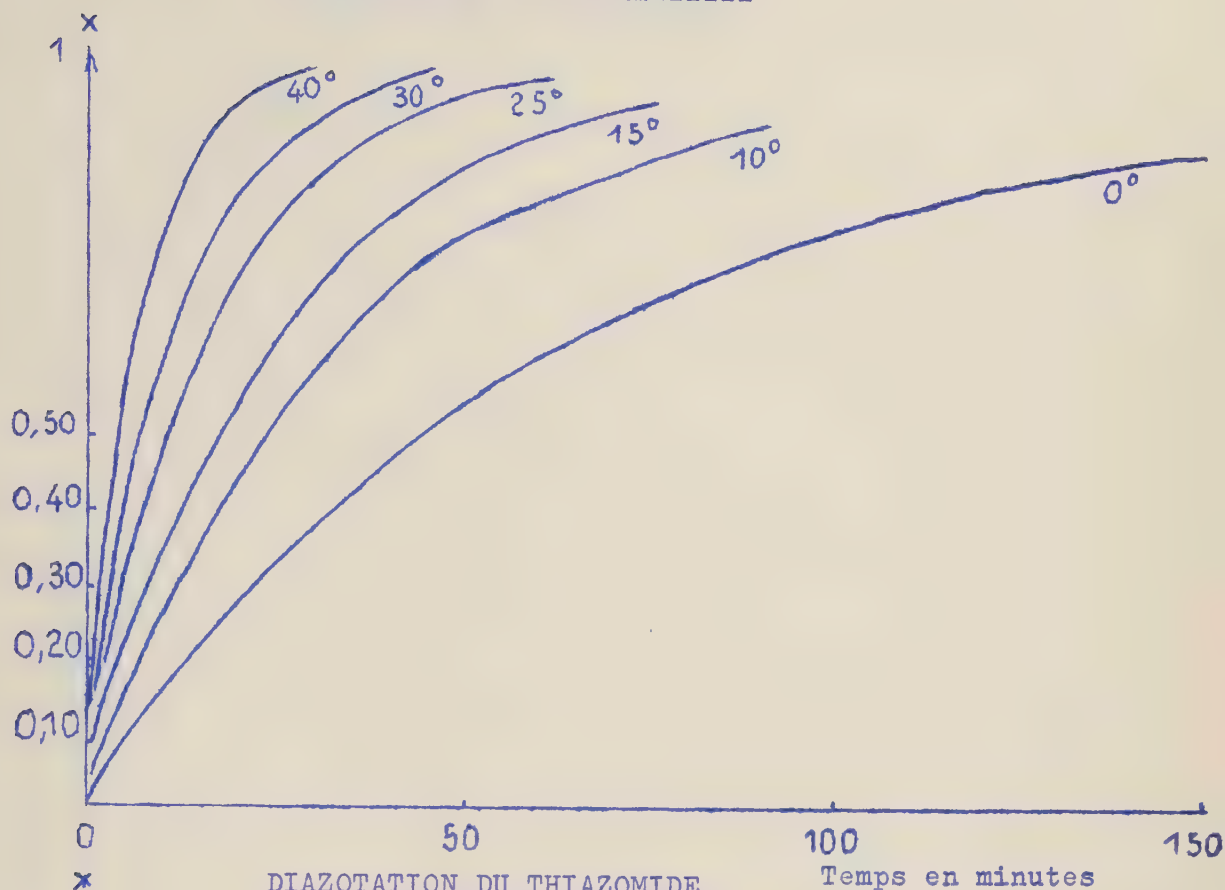
Temps en minutes	$e^{-k't}$	e^{-kt}	x calculé	Lecture de l'ap-pareil	x observé
5	0,83	0,46	0,48	10	0,47
10	0,69	0,21	0,62	13	0,62
12	0,64	0,15	0,64	13,5	0,64
15	0,58	0,09-0,10	0,62	13	0,62
20	0,48	0,04-0,05	0,57	12	0,57
25	0,40		0,45	10,5	0,50
30	0,33		0,43	9	0,43
40	0,23		0,30	6,5	0,30
50	0,16		0,21	4,3	0,20
60	0,11		0,14	3	0,14
90	0,04		0,05	1	0,05
120	0,015		< 0,02	?	?
150	< 0,01			?	?

ADIAZINE à 50°

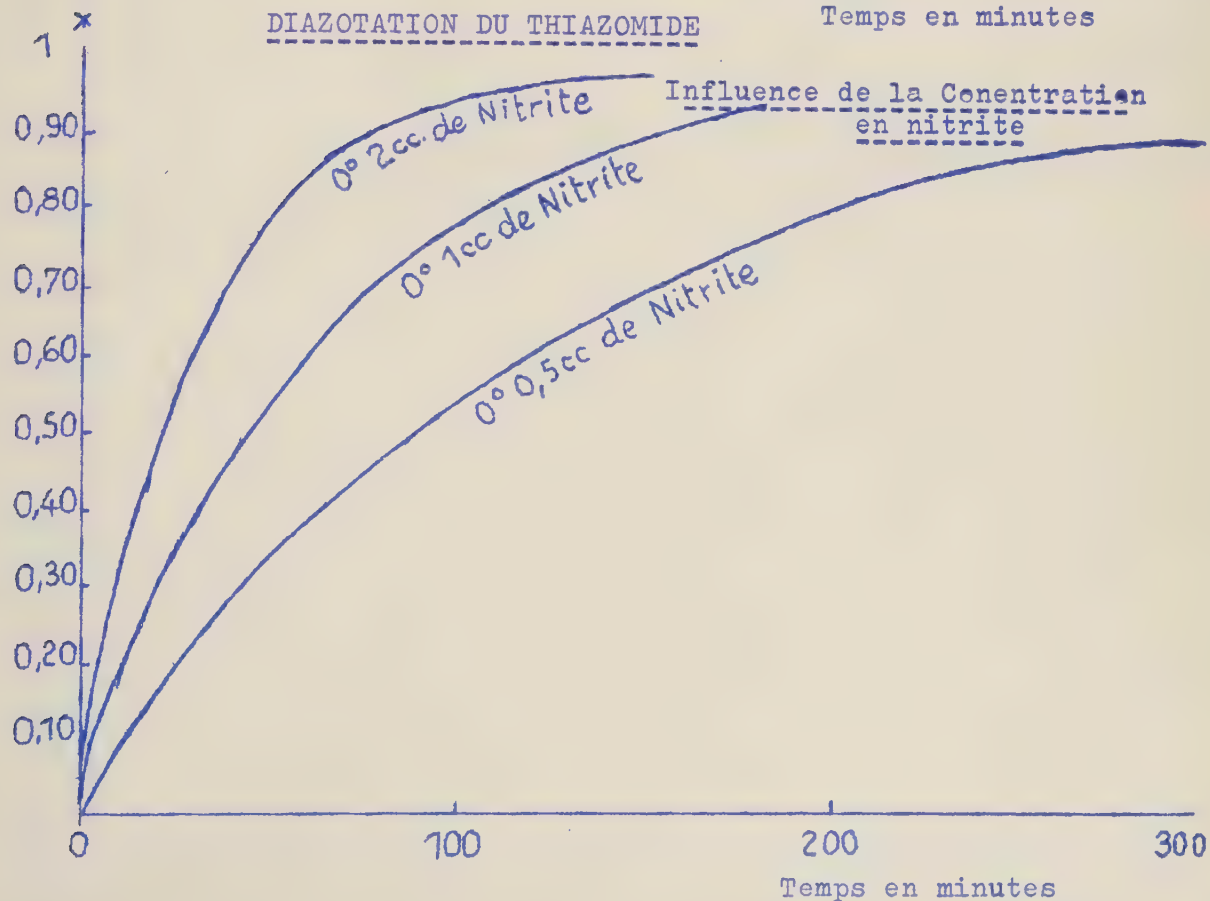
$$\begin{array}{lll}
 k = 0,2300 & k' = 0,0780 & \frac{k}{k-k'} = 1,51 \\
 K = 0,1000 & K' = 0,0340 &
 \end{array}$$

3	0,79	0,50	0,44	9,5	0,45
6	0,62	0,25	0,56	11,5	0,54
7	0,58	0,20	0,57	12	0,57
9	0,50	0,12	0,56	11,5	0,54
12	0,39	0,07	0,48	10	0,48
15	0,31	0,03	0,42	9	0,43
20	0,21	0,01	0,30	6,5	0,31
30	0,09	< 0,01	0,13-0,14	2,7	0,13
40	0,04-0,05		0,06	1	0,05
50	0,02		0,03	?	?
60	< 0,01		< 0,015	?	?

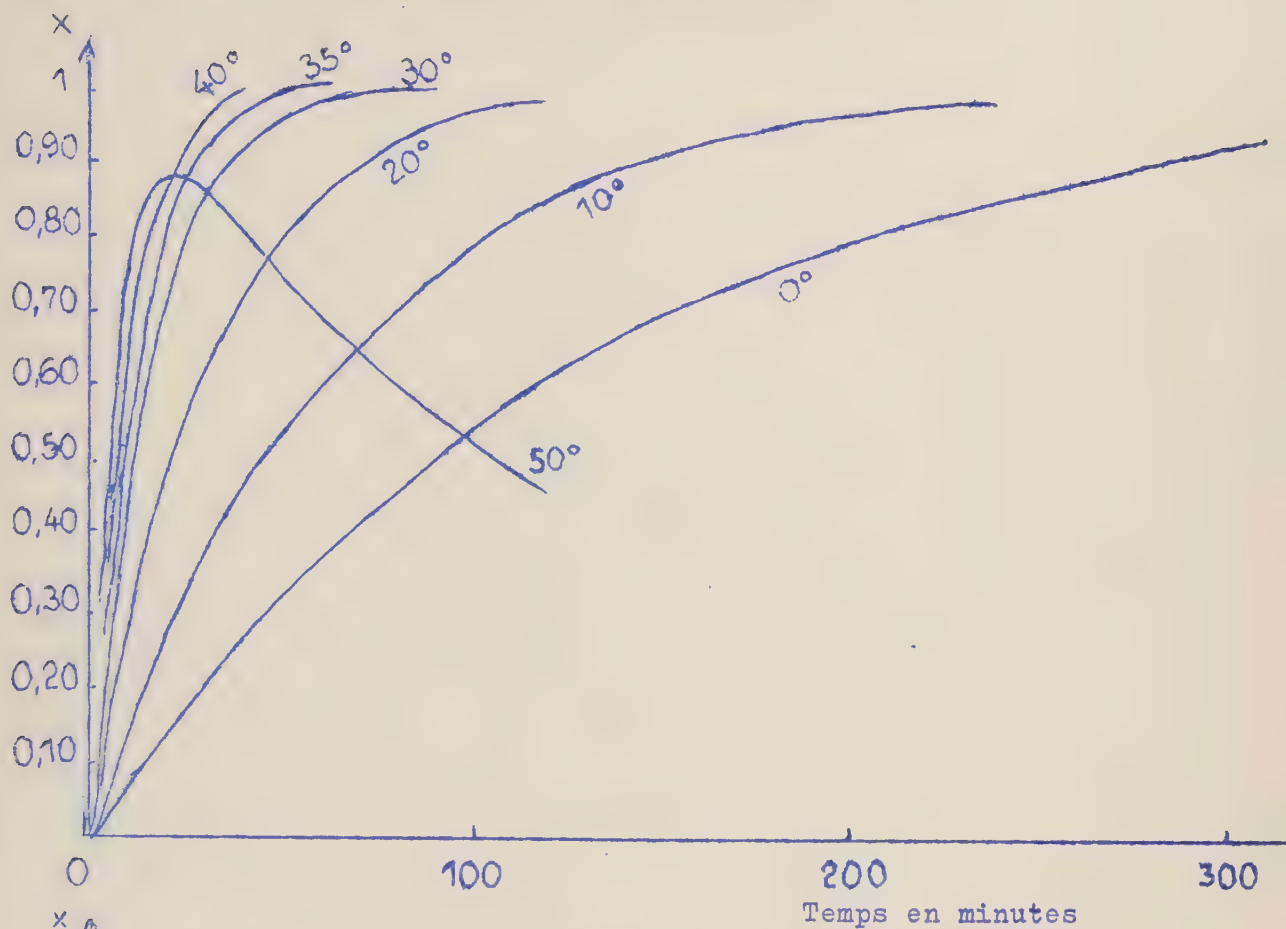
DIAZOTATION DU THIAZOMIDE



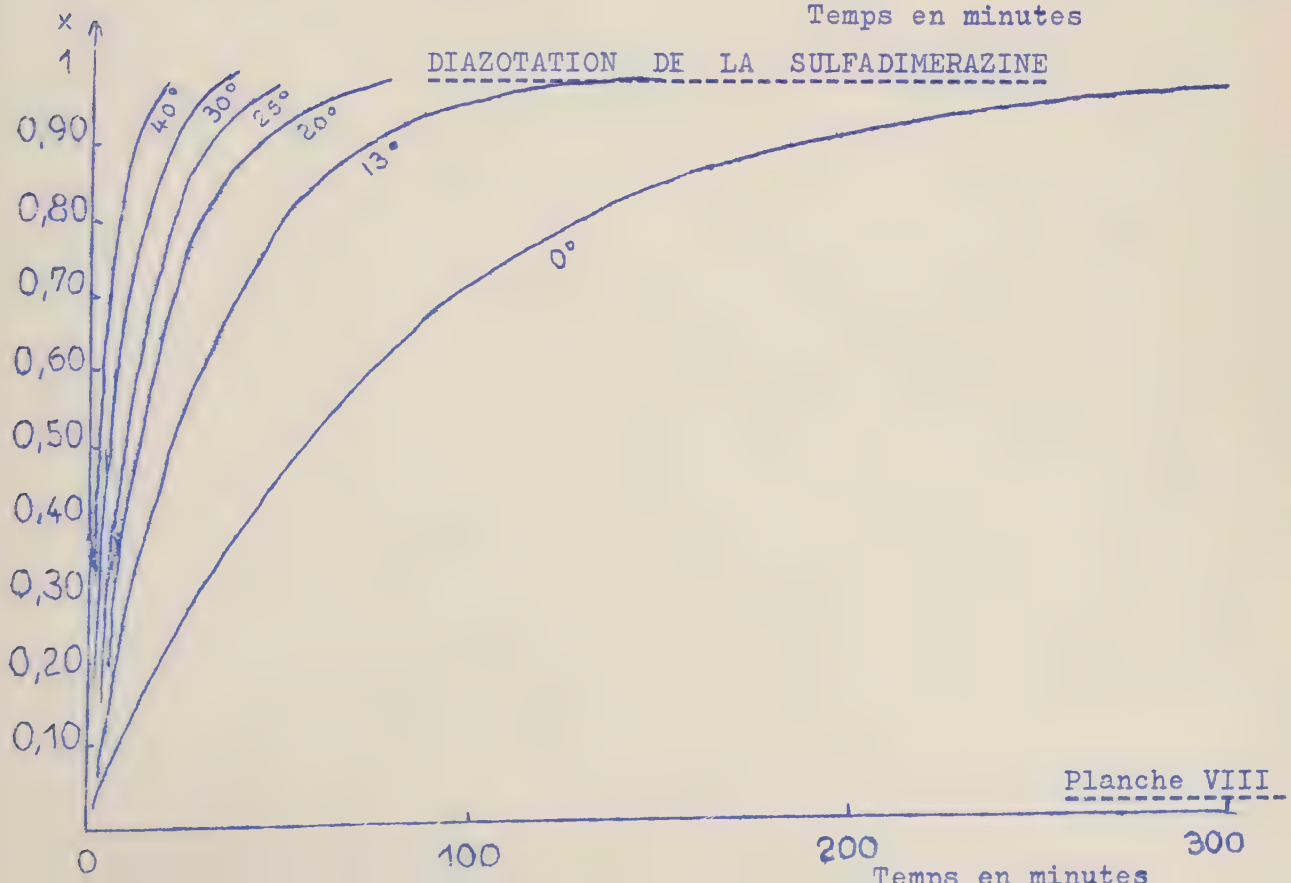
DIAZOTATION DU THIAZOMIDE

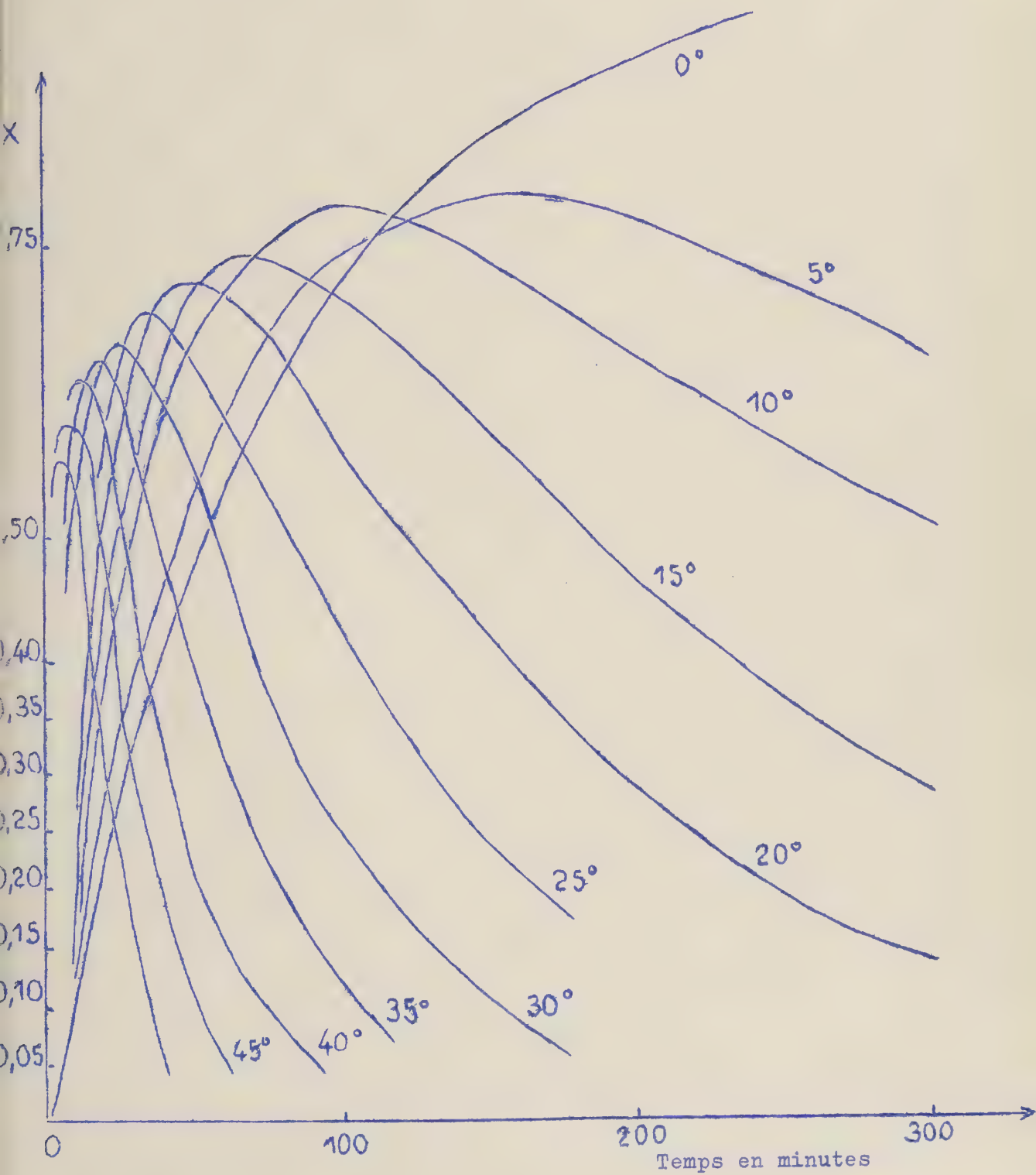


DIAZOTATION DU SEPTOPLIX

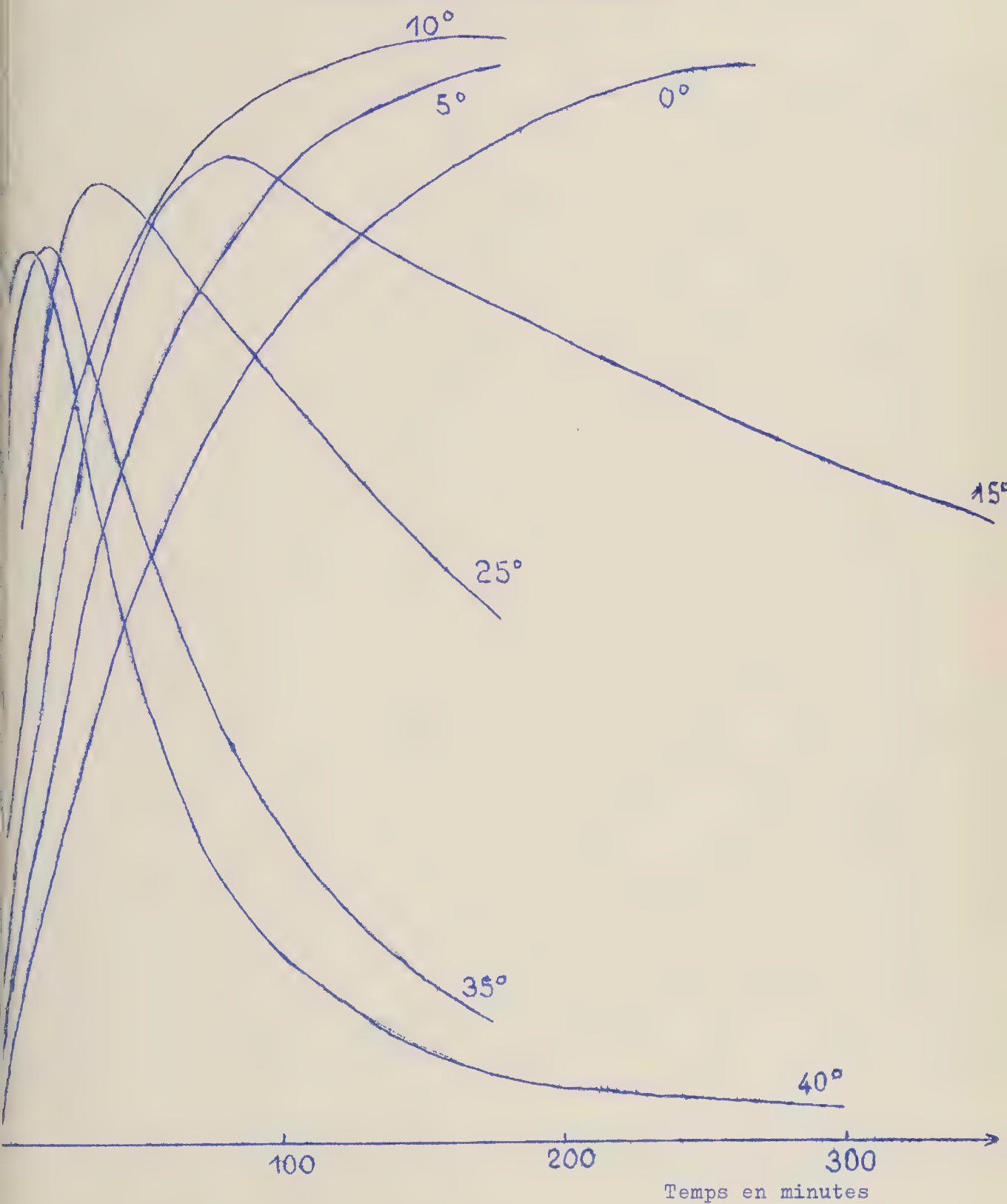


DIAZOTATION DE LA SULFADIMÉRAZINE

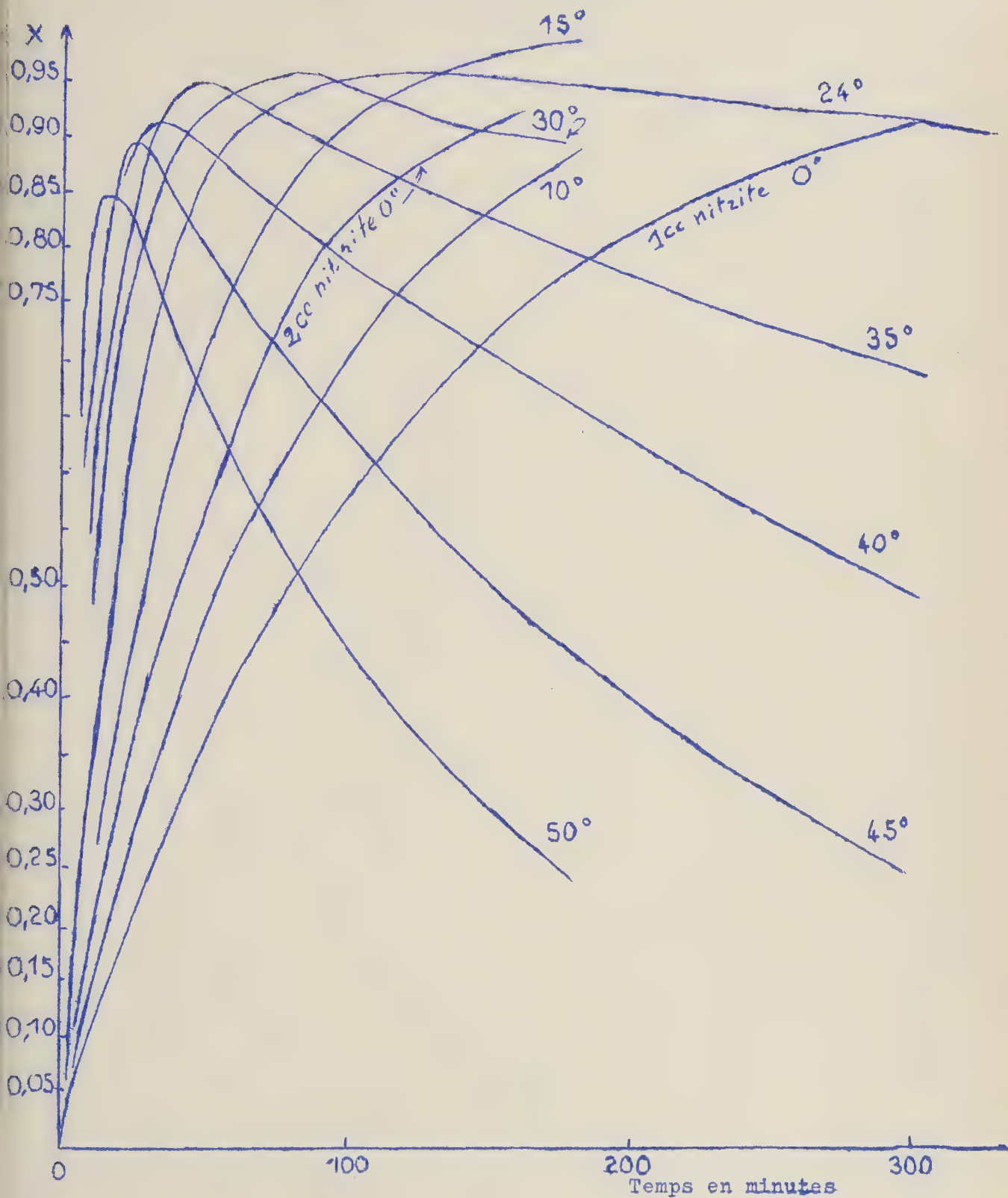


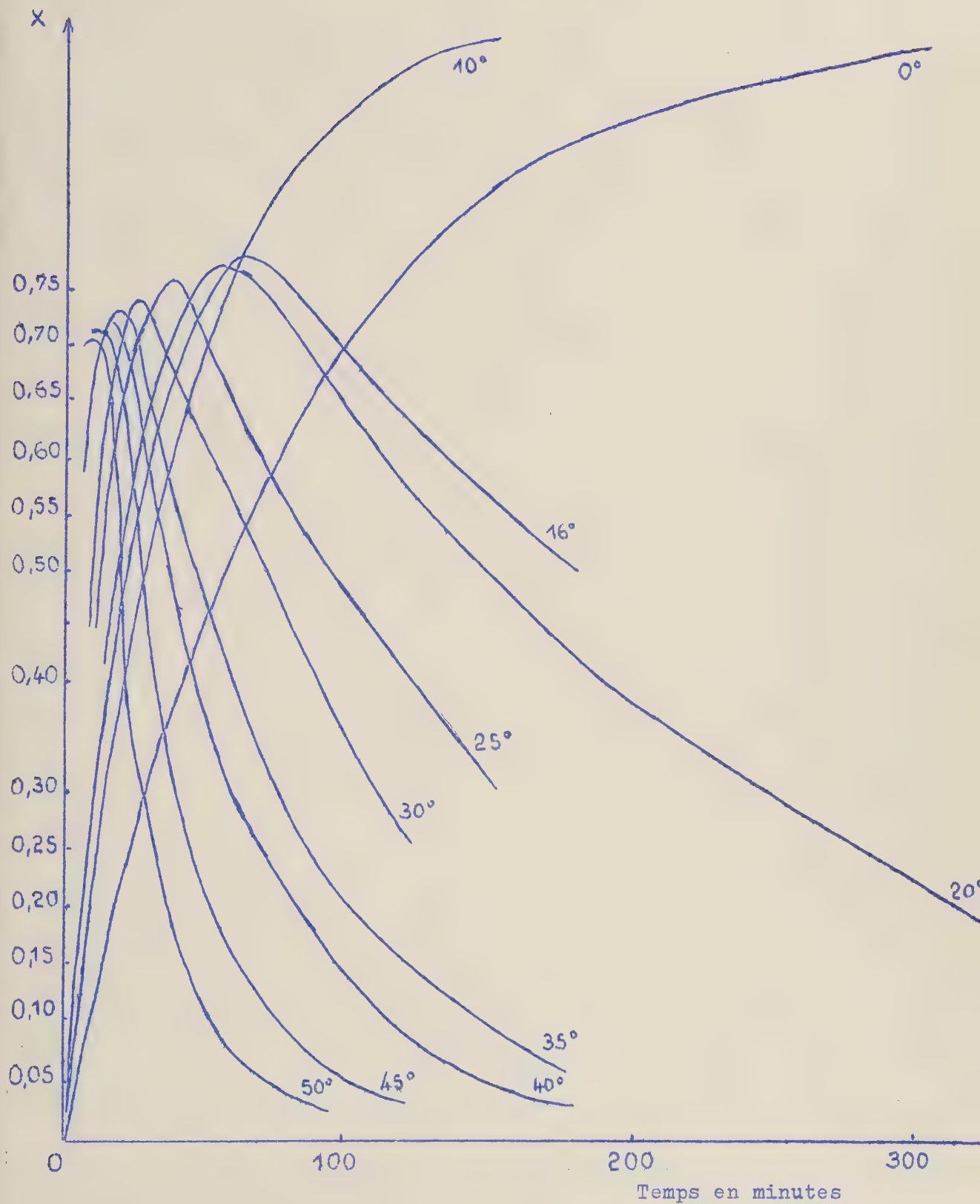
DIAZOTATION de L'ADIAZINE

DIAZOTATION de la SUMEDINE

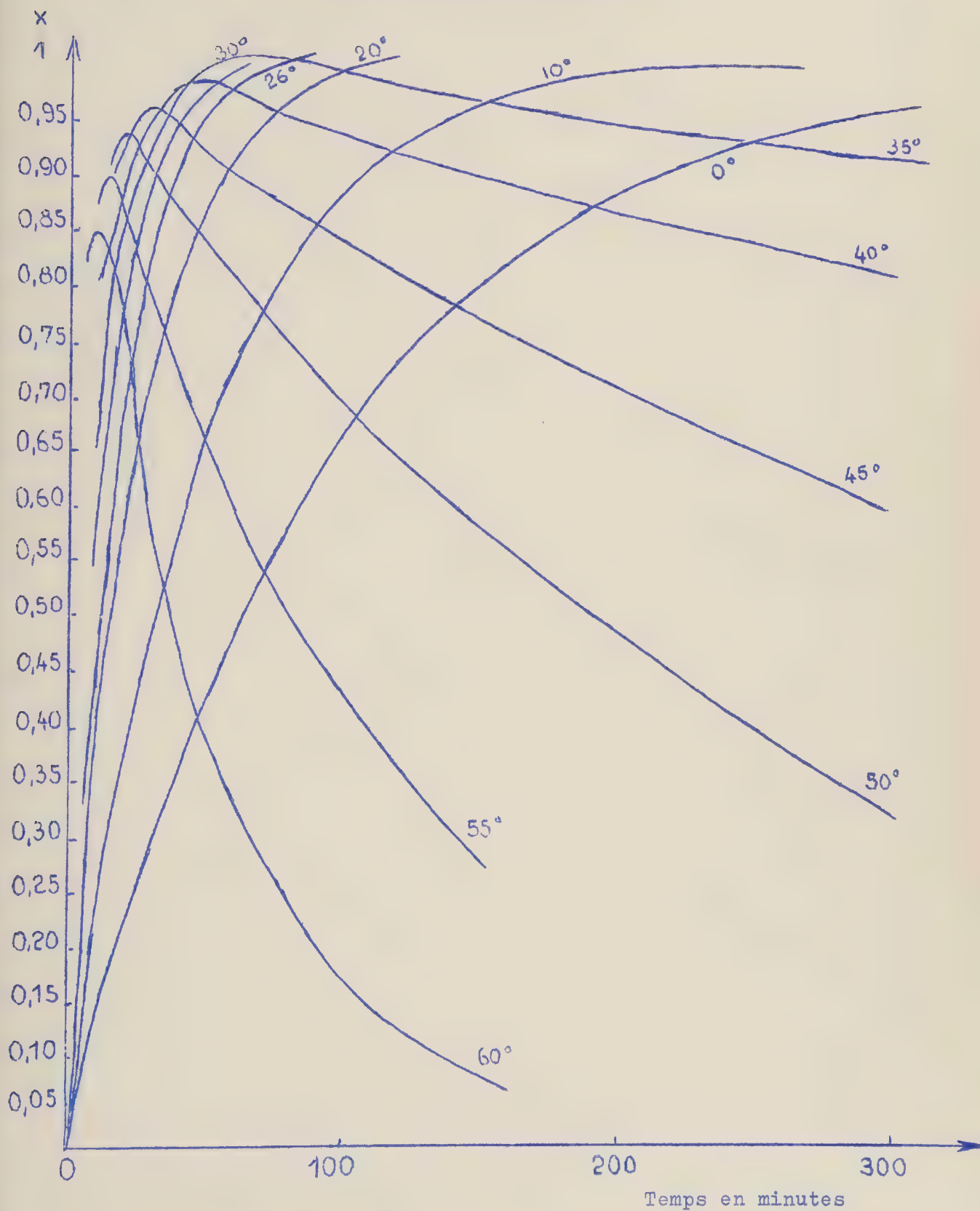


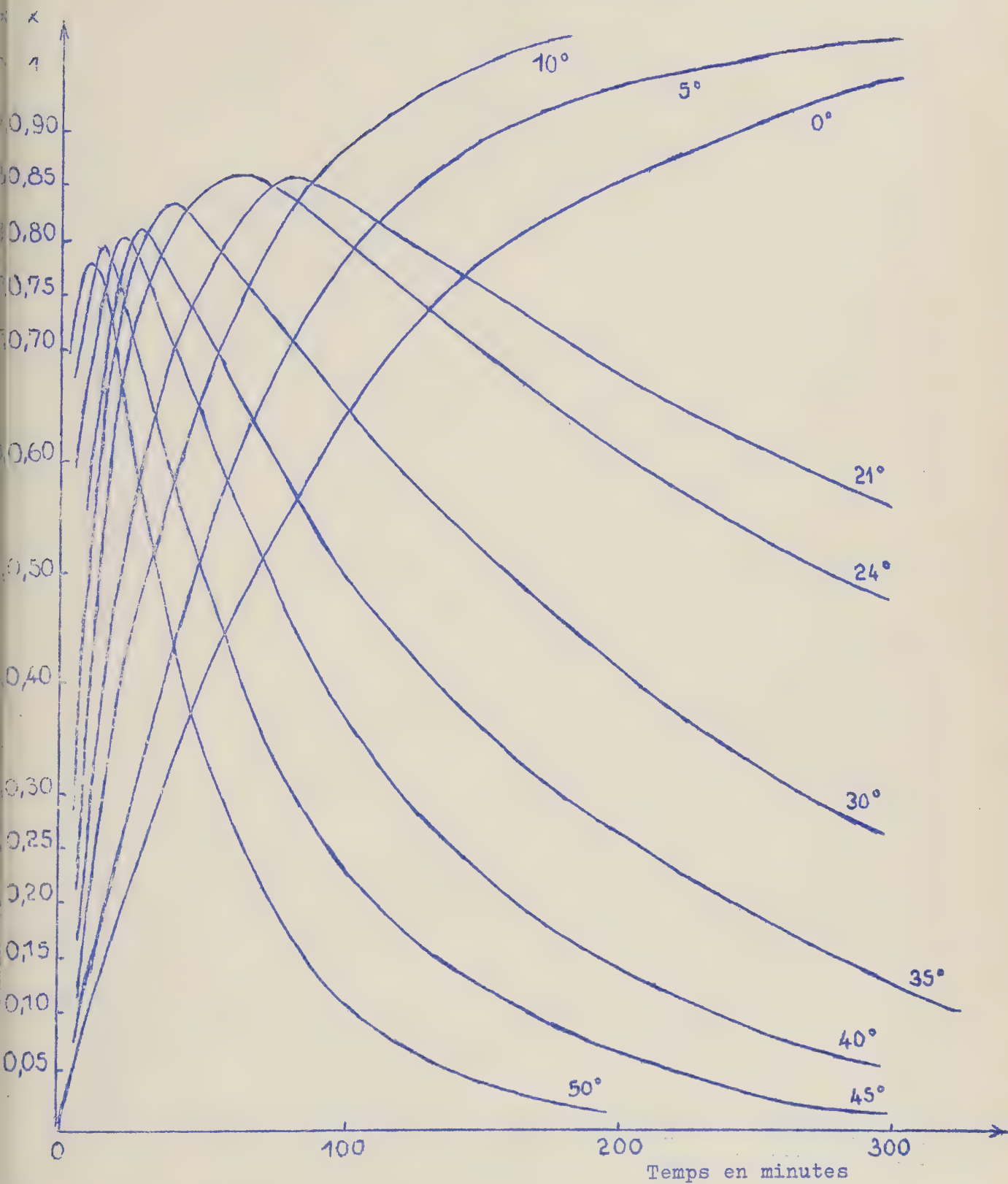
DIAZOTATION de l'ELCOSINE



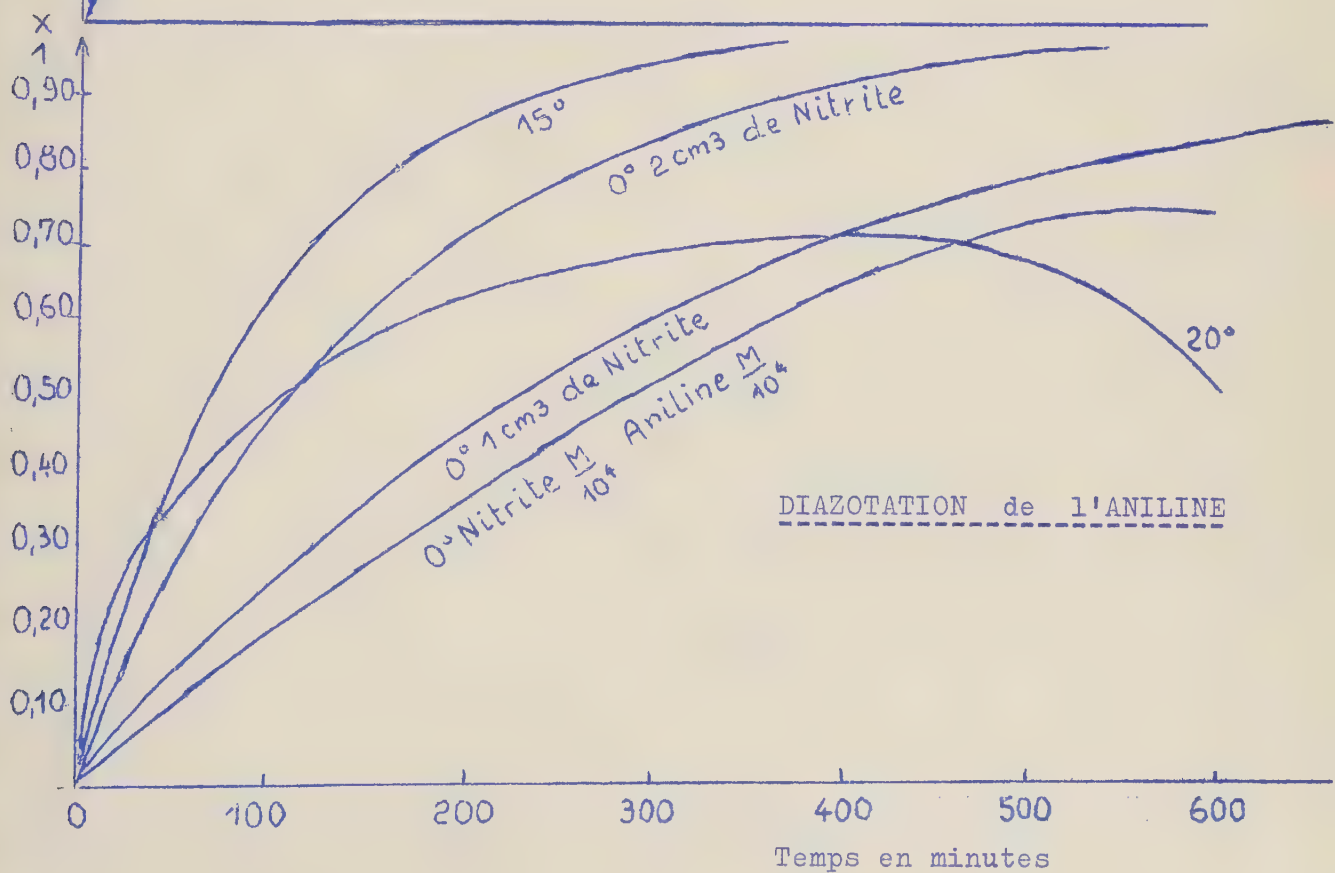
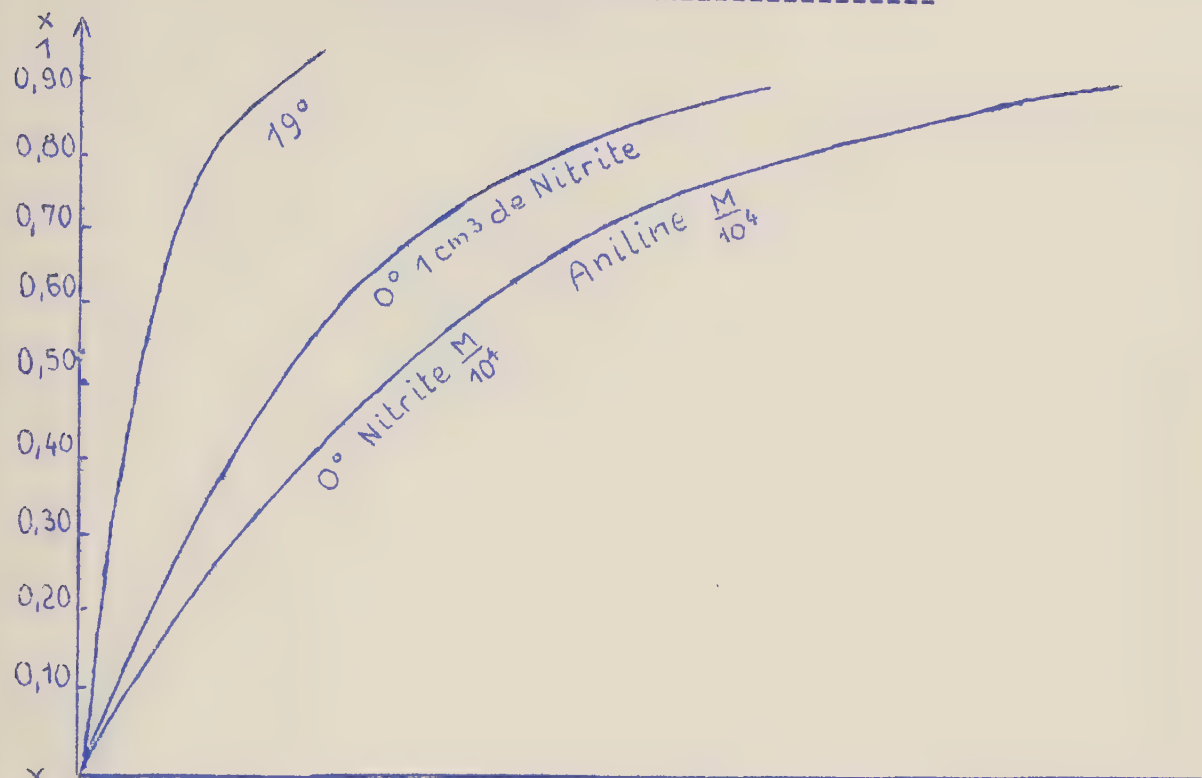
DIAZOTATION du DAGENAN

DIAZOTATION du FONTAMIDE



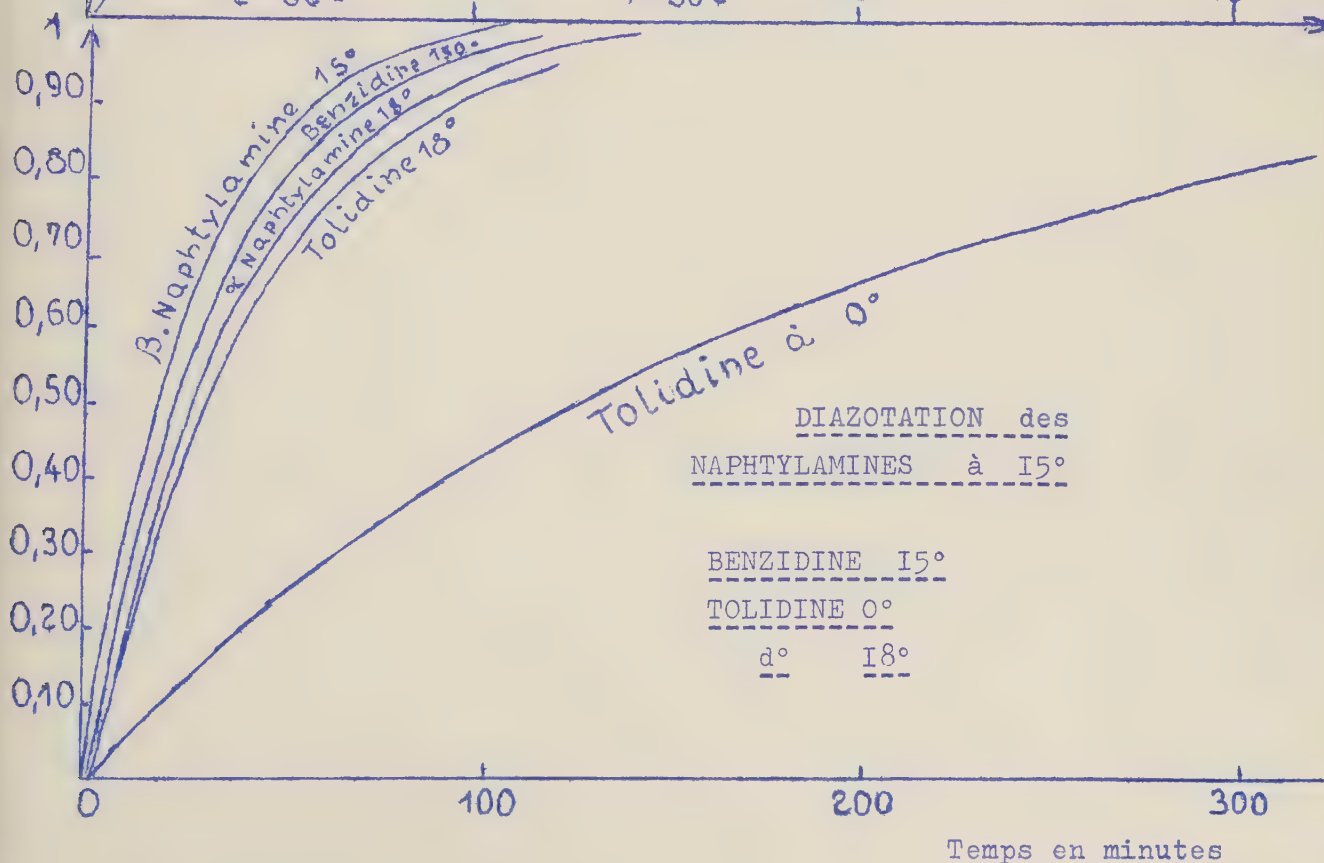
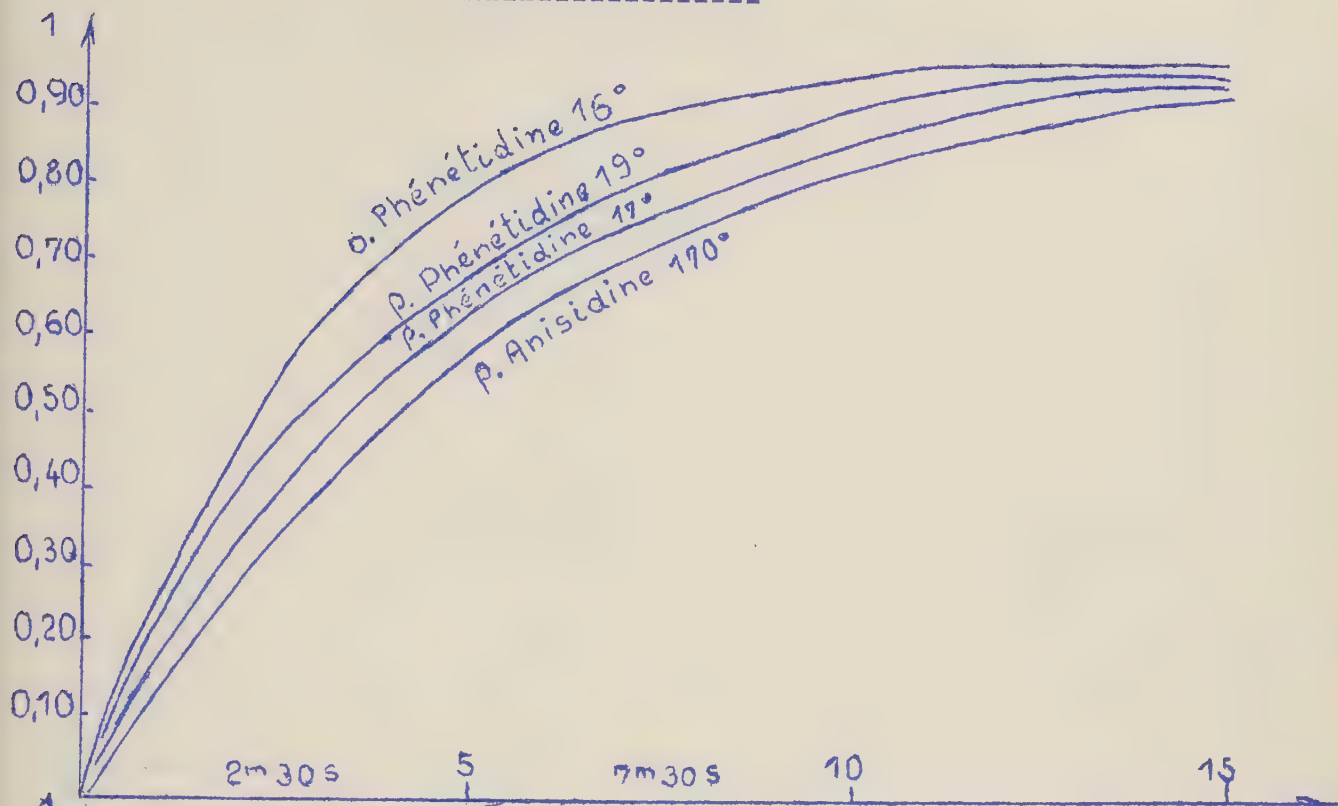
DIAZOTATION de la GANTRISINE

DIAZOTATION de la PARA-TOLUIDINE



DIAZOTATION de l'ANILINE

DIAZOTATION des ETHERS de
l'AMINOPHENOL PARA



DIAZOTATION des
NAPHTHYLAMINES à 15°

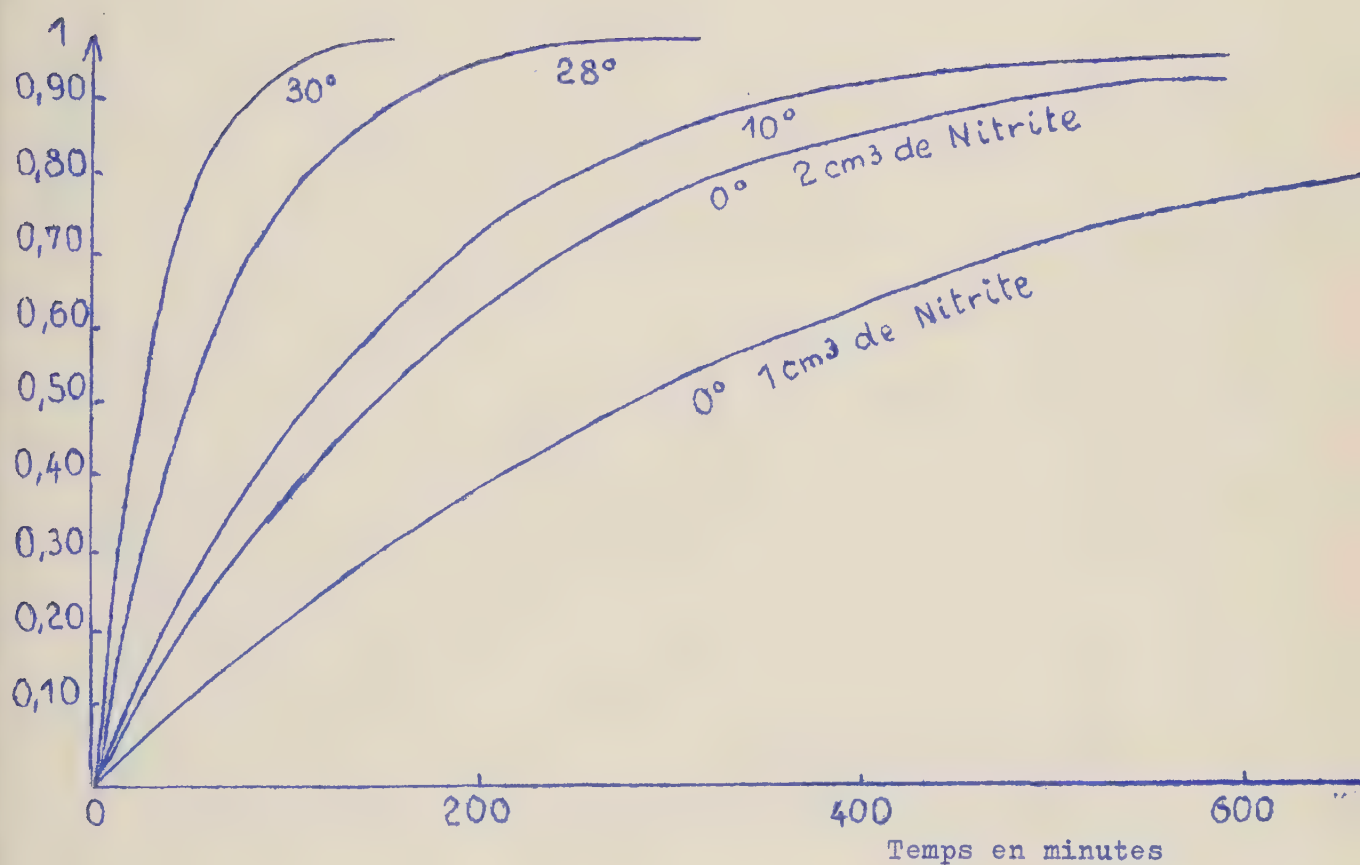
BENZIDINE 15°

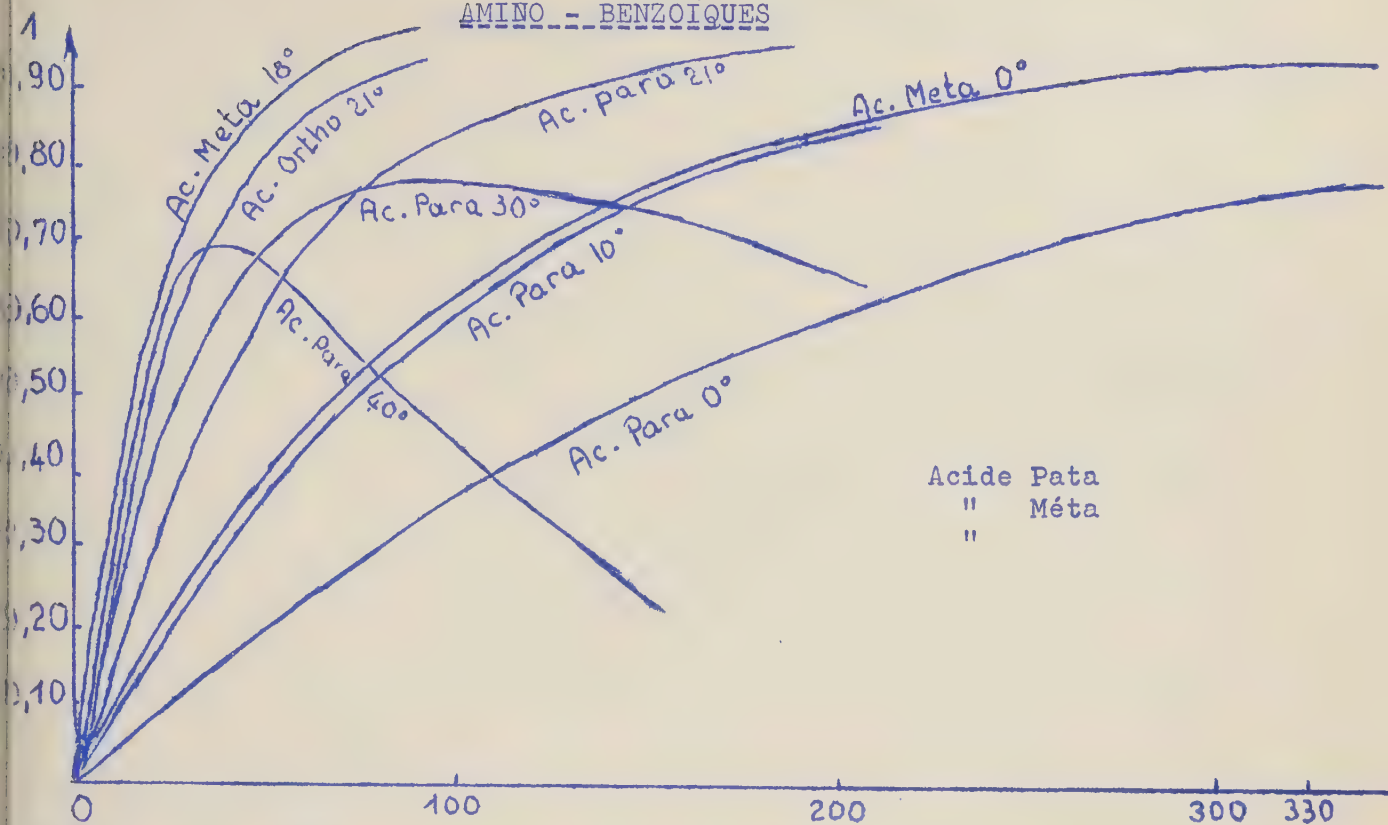
TOLIDINE 0°

d° 18°

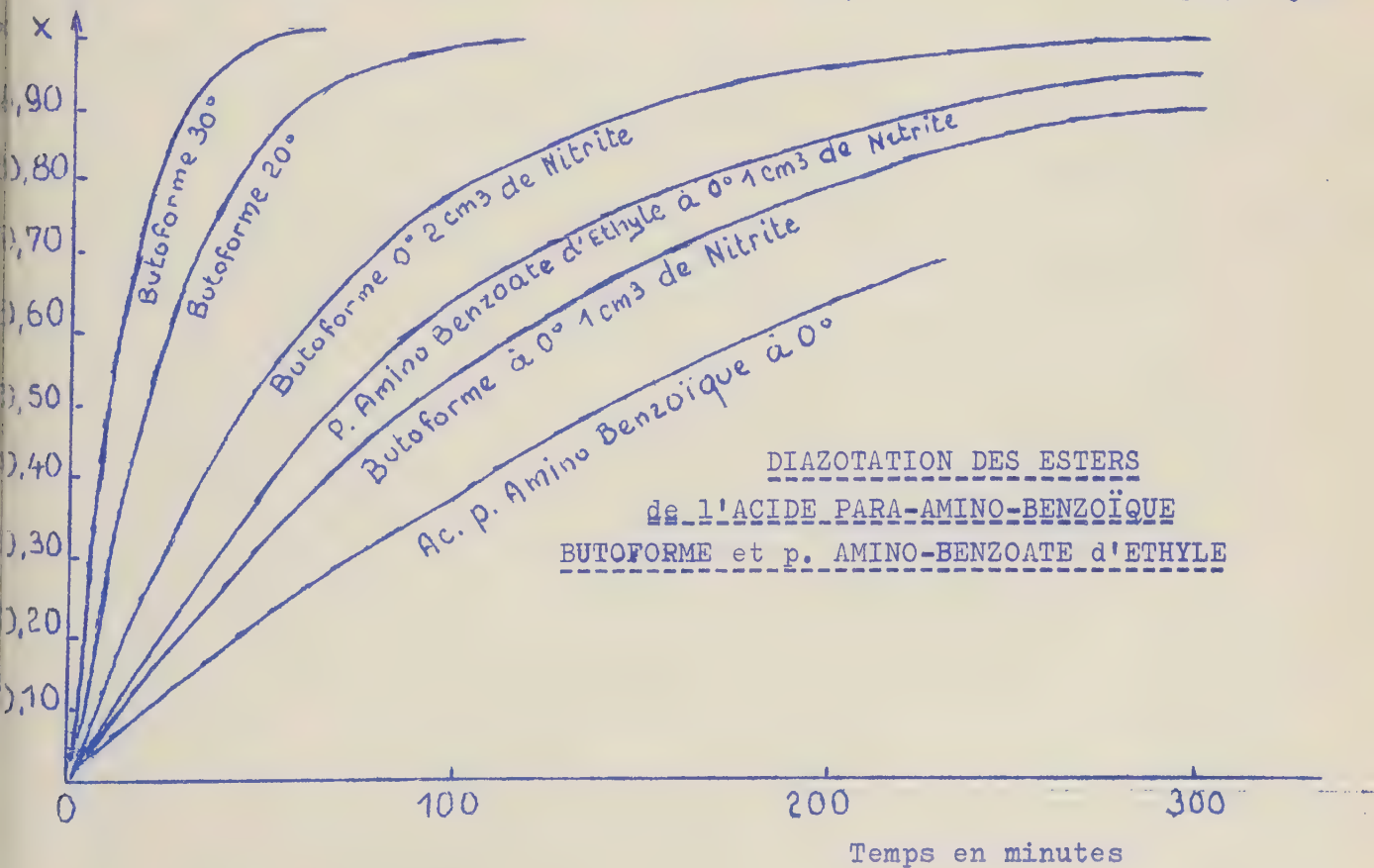
Temps en minutes

DIAZOTATION de l'ACIDE SULFANILIQUE

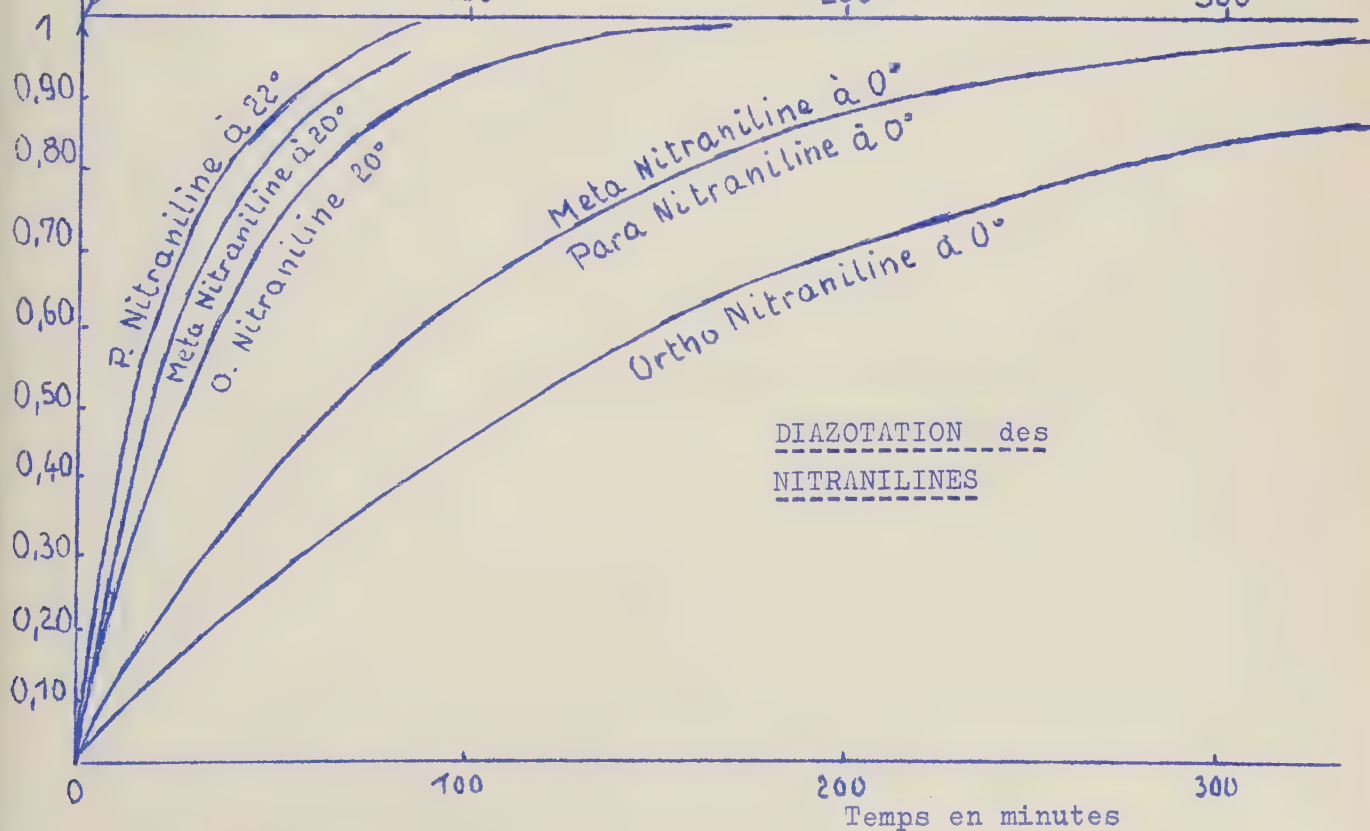
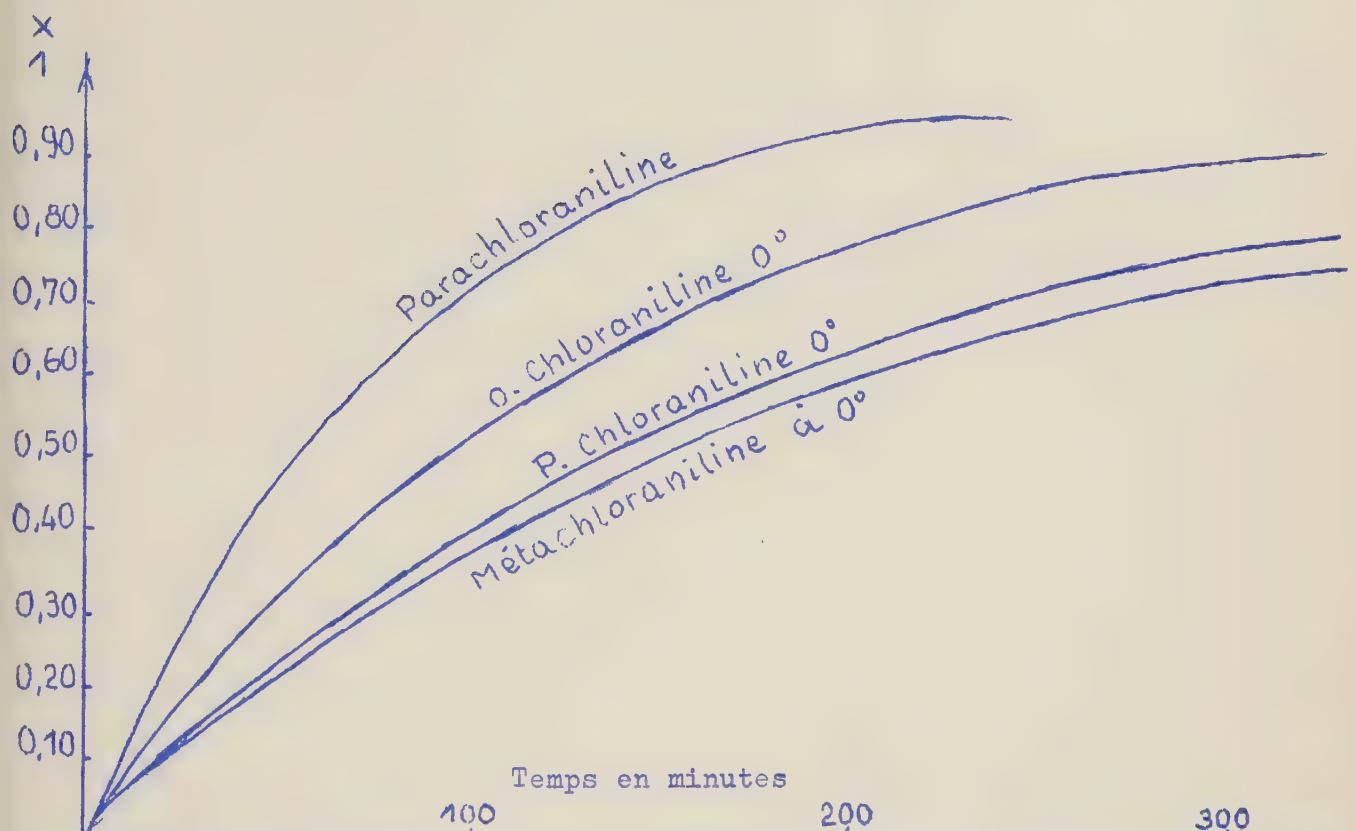


DIAZOTATION des ACIDESAMINO - BENZOÏQUES

Acide Para
" Méta
"

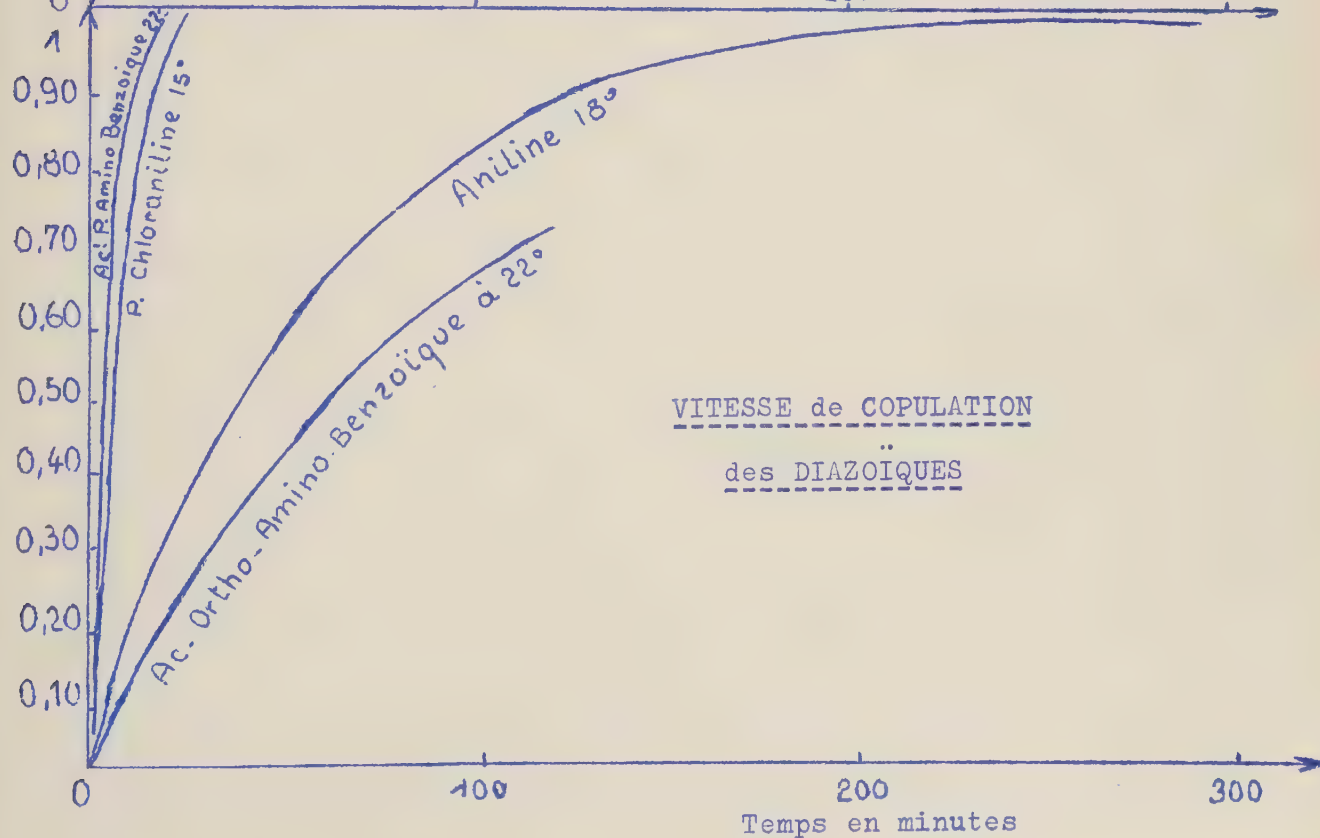
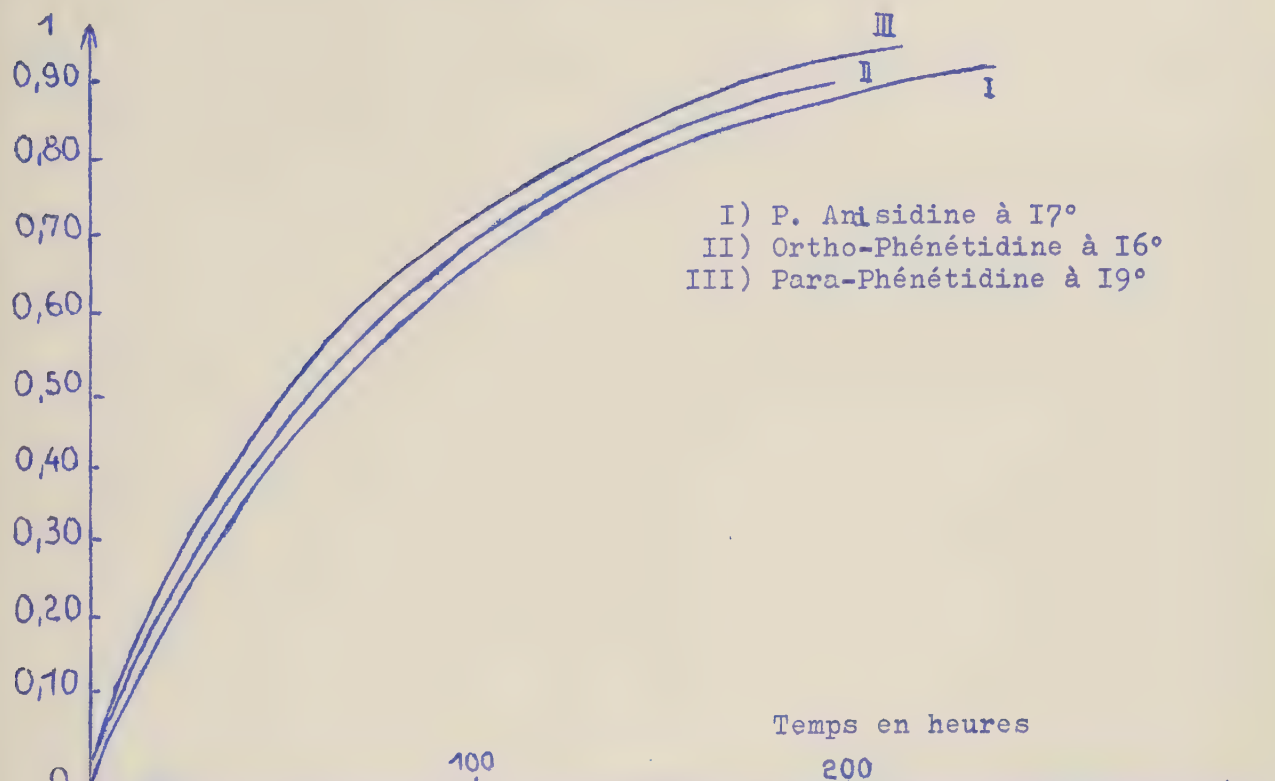
DIAZOTATION DES ESTERSde l'ACIDE PARA-AMINO-BENZOÏQUEBUTOFORME et p. AMINO-BENZOATE d'ETHYLE

DIAZOTATION des CHLORANILINES



DIAZOTATION des
NITRANILINES

VITESSE de COPULATION des DIAZOÏQUES



VITESSE de COPULATION
des DIAZOÏQUES

CHAPITRE III

INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous allons maintenant chercher à interpréter les expériences précédentes. Rappelons d'abord quelles sont les conditions dans lesquelles nous avons expérimenté.

Les concentrations initiales en sel d'amine et en nitrite sont faibles et de l'ordre de $\frac{M}{104}$ à $\frac{M}{105}$. Le p_H habituel auquel nous avons travaillé est de 2,54, avec des valeurs extrêmes ne dépassant pas 2,08 d'une part, et 2,84 d'autre part. Nous verrons plus loin que ce sont les meilleures conditions d'étude de la réaction de diazotation car à ces concentrations en réactifs et en ions H^+ , les réactions sont assez lentes pour pouvoir être étudiées très soigneusement et dans une zone de p_H qui doit éviter des réactions parasites.

L'étude expérimentale de la réaction de diazotation nous a permis de dégager les résultats suivants :

- I)- La réaction globale nous apparaît toujours du premier ordre dans ces conditions expérimentales.
- II)- Les constantes de vitesse sont proportionnelles aux quantités initiales de nitrite mises en oeuvre.
- III)- Ces constantes sont aussi proportionnelles à la concentration en ions H^+ .
- IV)- Ces constantes sont indépendantes de la quantité initiale de sel d'amine.
- V)- Elles varient avec la température et sont très convenablement représentées par une relation du type d'Arrhenius.

Nous avons aussi étudié l'influence des substituants du noyau aromatique sur la valeur de ces constantes de vitesse et nous devons expliquer cette influence par des effets d'induction.

Tels sont les faits que nous aurons à interpréter.

- - - - -

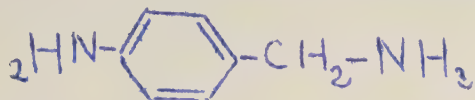
A. SEL D'AMINE OU AMINE LIBRE ?

La première question qui se pose dans l'étude de la diazotation est la suivante : Est-ce le sel d'amine ou l'amine libre qui subit la diazotation ?

Jusqu'à ces derniers temps les ouvrages et les auteurs traitant de la question suivaient Hantzsch (1), Morgan (2) et Saunders (3) et établissaient que la diazotation s'effectue entre le sel d'amine et l'acide nitreux non dissocié. Ces faits, considérés à la lumière de la théorie électronique moderne semblent difficilement acceptables sous cette forme et certains auteurs ont pensé que la diazotation s'effectue entre l'amine libre et un certain nombre d'acides, au sens de Lewis, parmi lesquels plusieurs semblent effectifs suivant les conditions expérimentales.

Deux groupes de chercheurs ont maintenu fermement que c'est l'amine libre qui réagit. Ce sont les écoles de Earl (4) et de Kenner (5).

Leurs arguments sont complexes et difficiles à suivre. Le plus simple (et par conséquent le plus convaincant) se trouve dans une réaction découverte en 1889 par Salkowski (6) et restée très longtemps oubliée. Cette réaction est basée sur la différence d'action des groupements



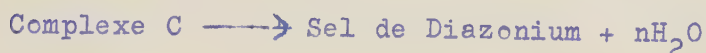
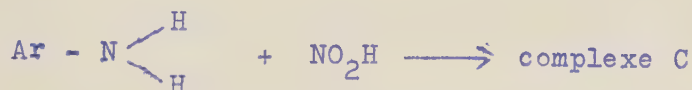
vis-à-vis de l'acide nitreux (à des p_H différents).

La même réaction, redécouverte par Kornblum et Iffland (7) a donné la réponse à la question posée.

Si l'amine réagissait sous forme de sel on devrait s'attendre à ce que tous les groupes amines aliphatiques soient touchés à $p_H = 1$, ainsi

que la plupart des groupes aromatiques de cette amine. Or c'est l'inverse qui se produit. Ceci fut trouvé expérimentalement par des expérimentateurs différents. Tous les groupes aromatiques sont touchés et peu les groupements gras. L'observation de Kornblum que le groupement gras est affecté seulement à p_H supérieur à 3, se comprend facilement car ces groupements n'apparaissent en quantités appréciables qu'au delà de ce p_H .

La diazotation semble donc demander que le groupement amine soit présent comme base libre. C'est l'amine libre qui semble réagir. A la lumière des théories actuelles il est vraisemblable que le doublet électronique libre de l'atome d'azote joue un rôle essentiel dans cette réaction. Il va probablement fixer l'atome d'azote déficient en électrons de l'acide nitreux ou de l'un de ses dérivés, en donnant un complexe de transition que nous désignerons par (C). La déshydratation consécutive de ce complexe fournira l'ion Diazonium suivant le schéma suivant :



Nous montrerons aussi plus loin que l'ordre un de la réaction de diazotation s'explique beaucoup mieux en partant de l'amine libre que du sel d'amine.

Nous pouvons aussi comprendre aisément pourquoi les chercheurs les plus anciens sont tombés dans l'erreur sur ce point. Tabdis qu'il n'y a pas évidence directe un fait important peut avoir créé une confusion inconsciente envers la théorie du sel d'amine. C'est que, quelque soit son mécanisme, la diazotation est une réaction en milieu homogène s'effectuant en solution et puisque les sels sont plus solubles que les bases libres, ils conviennent mieux pour la pratique de la diazotation. Même quand le sel n'est pas très soluble, ceci reste vrai. Comme l'amine se consomme pour donner le sel de Diazonium beaucoup plus soluble, une nouvelle quantité d'amine entre en solution et la réaction se poursuit. Puisqu'invariablement les amines insolubles sont des bases faibles, le point sur lequel on a passé est que, lorsque le sel entre en solution, il est immédiatement, et en grande partie, hydrolysé en base libre.

L'amine est en quelque sorte comme pompée de son sel au fur et à mesure que la réaction progresse.

Ceci nous amènera à poser l'important problème de savoir quelle sera dans les conditions où nous avons opéré, la quantité libre présente en réaction de cette amine.

B. LE REACTIF ACIDE.

Beaucoup de chercheurs sur ce point ont interprété leurs résultats en admettant que l'acide nitreux non dissocié était l'agent effectif. Le mécanisme qu'ils considéraient était une addition du type "Aldol" sur la double liaison polarisée $-N=O$. Le fait que de telles réactions peuvent se produire est montré par beaucoup de réactions du Nitroso-Benzène qui ressemblent à celles de la Benzaldéhyde et par les condensations catalysées par les bases des esters nitreux qui sont semblables à celles de l'ester acétyl-acétique.

Or les équations cinétiques admises ne pouvaient pas toutes être interprétées pour signifier que l'acide nitreux est l'agent effectif.

Cependant ces réactions étaient déterminées à des p_H divers, ce qui

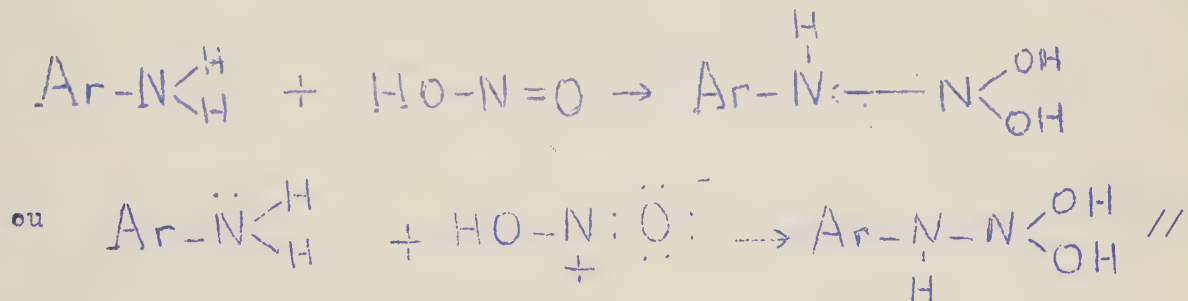
créait une confusion, confusion qui a été récemment résolue par Hughes, Ingold et leurs collaborateurs (8) et (9).

Ces auteurs ont montré que le taux de la réaction est fonction de l'acidité de la solution. Nous verrons d'ailleurs plus loin que l'acidité fixe les quantités de base libre et d'acide nitreux en présence.

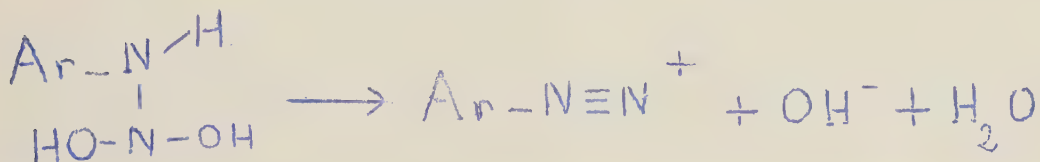
Pour les auteurs précités et pour Schmidt et Woppmann (10), la réaction de diazotation serait due à une réaction du type "Aldol", réaction polaire de deux molécules neutres, mais polarisées, par addition de la base libre sur la double liaison polarisée de $-N=O$.

D'où plusieurs molécules telles que $O=NOH$, $O=N-Cl$, $O=N-Br$, peuvent être effectives.

Le complexe (C) intermédiaire serait alors produit d'après le schéma suivant :



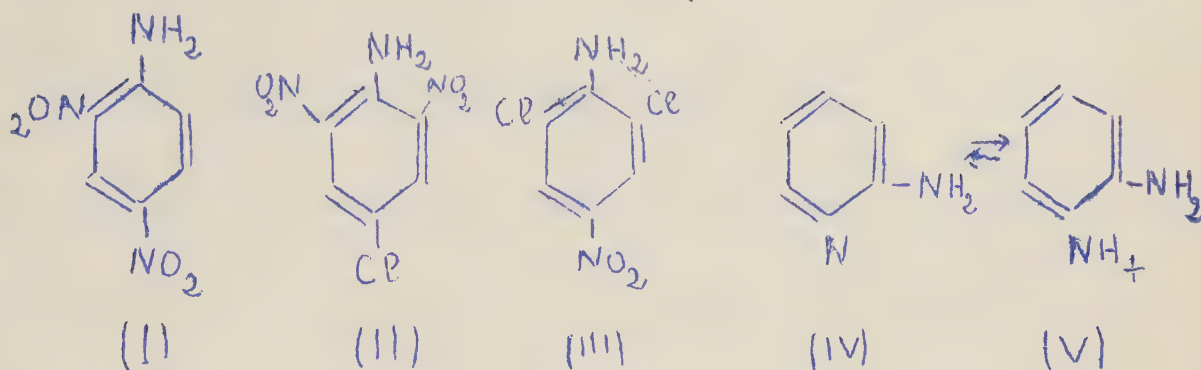
Ce complexe, en se déshydratant, donne ensuite l'ion Diazonium :



Il est cependant important de noter que certaines amines ne peuvent être diazotées dans les conditions ordinaires en milieu aqueux.

// Remarque : La formation de ce complexe est à rapprocher des complexes similaires mais avec addition sur le groupement $C=O$, envisagés par M. Charles (11).

La plupart sont du type suivant :



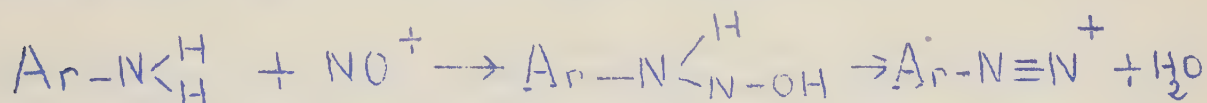
Toutes ces amines sont des bases faibles et l'on peut expliquer que la diazotation soit en défaut en disant que l'aminogroupe n'a pas une densité électronique suffisante pour qu'une addition du type aldol puisse se produire. On peut dire aussi que la double liaison $-N=O$ n'est pas polarisée dans un état où l'atome d'Azote soit assez déficient en électrons.

C'est pourquoi les conditions sous lesquelles la réaction doit réussir utilisent un réactif à atome d'Azote suffisamment déficient en électrons. Autrement dit l'agent effectif doit être un acide puissant au sens de Lewis.

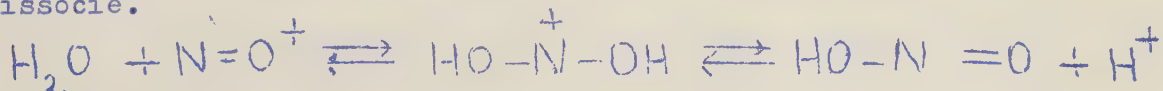
On a montré que de telles bases faibles peuvent être diazotées en milieu non aqueux par l'acide nitrosylsulfurique qu'on sait maintenant être le sulfate acide de Nitrosonium $NO^+SO_4H^-$. Le nom de nitrosonium a été donné par Ingold à l'ion $-NO^+$ par analogie au nom de nitronium pour le cation $N O_2^+$.

L'existence de cet ion nitrosonium $N O^+$ a été démontrée par Hantzsch et confirmée depuis (12). Il est capable de substitutions électrophiles normales et plusieurs nitrosations d'anneaux aromatiques procèdent indiscutablement grâce à cet agencement.

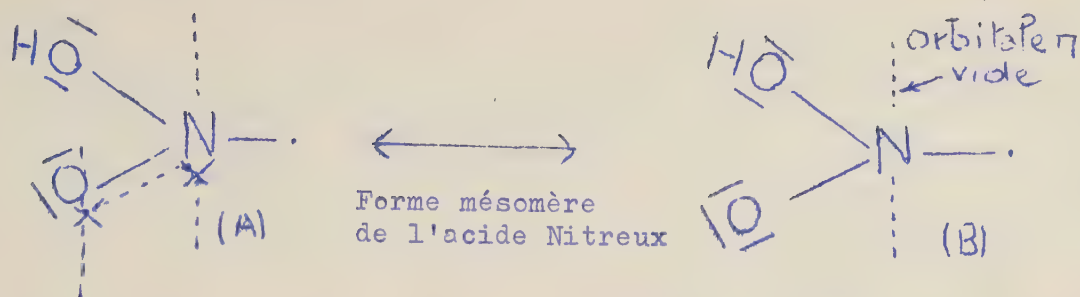
La diazotation par cet ion peut être formulée ainsi :



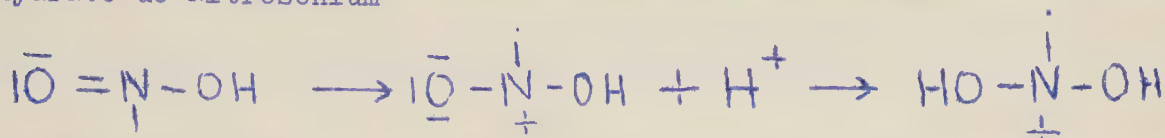
Un autre mécanisme possible met en jeu l'hydrate de nitrosonium sous forme d'ion, ion que l'on peut envisager comme le produit d'addition d'un proton sur la double liaison polarisable de l'acide nitreux non dissocié.



Dans la théorie électronique, ceci s'écrit de la façon suivante :



Le proton se fixe sur l'Oxygène chargé négativement en donnant l'ion hydrate de Nitrosonium

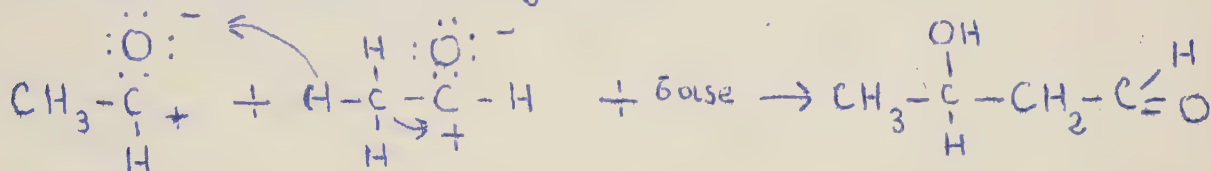
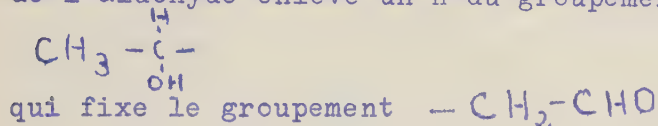


Ingold et ses collaborateurs (13) ont remarqué que la distinction entre ces deux ions ne peut se faire que par l'examen de la cinétique de la réaction.

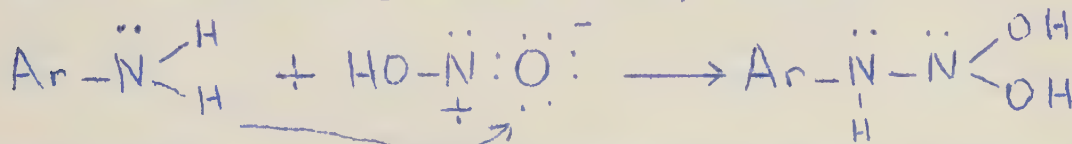
Pour nous résumer la diazotation met en jeu l'amine libre et non le sel d'amine. Elle peut être causée par divers réactifs différents mais ceux-ci peuvent s'accomoder de deux mécanismes, l'un polaire, l'autre ionique.

Cependant nos préférences vont à l'action de l'ion hydrate de nitrosonium.

En effet les condensations aldoliques sont catalysées par les bases. Dans la condensation aldolique elle-même, la forme mésomère polarisée de l'aldéhyde enlève un H du groupement $-\text{CH}_3$ pour donner



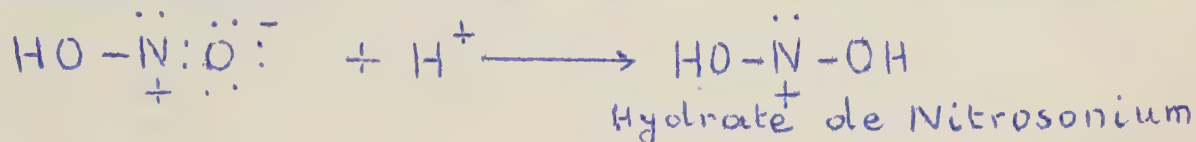
Cette réaction d'arrachement d'un proton à l'atome de Carbone s'effectue obligatoirement en milieu basique et, de plus, réussit très bien sur les $-\text{CH}_2-$ en α par rapport un groupement carbonyle, car le carbone du carbonyle chargé positivement dans la forme polarisée attire inductivement les électrons du carbone voisin, diminuant ainsi la solidité de la liaison C-H. Or si l'on considère la réaction de forme aldol sur la double liaison polarisée de $-\text{N}=\text{O}$, on aurait :



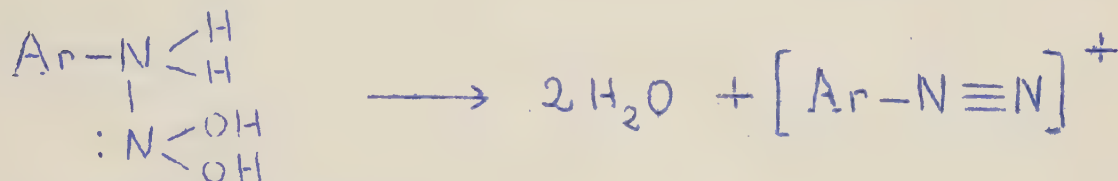
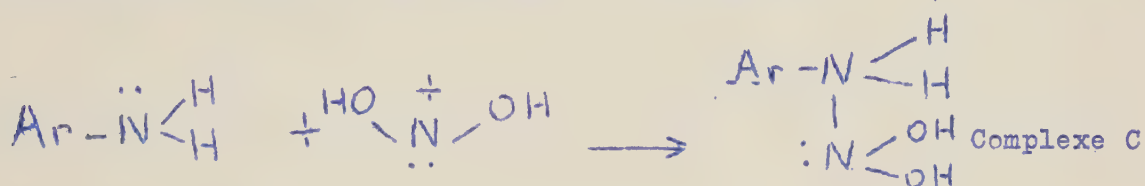
Cette réaction devrait exiger un milieu basique pour s'accomoder de l'arrachement d'un proton à l'atome d'azote. Or, au contraire, la diazotation s'effectue en présence d'ions H^+ .

On comprend mal pourquoi cet ion irait arracher un proton à l'atome d'azote, alors qu'il en a dans le milieu réactif à sa disposition pour donner l'ion hydrate de nitrosonium.

Il nous paraît donc beaucoup plus indiqué de considérer comme effectif le schéma suivant :



C'est donc l'ion hydrate de nitrosonium qui nous paraît agir sur l'amine libre pour donner le complexe de transition (C). Ce complexe se déshydraterait ensuite pour donner l'ion Diazonium.



C. L'ORDRE DE LA REACTION

Quoique découverte par Griess en 1858, la réaction de diazotation n'a donné lieu à des études cinétiques qu'en 1899 grâce aux travaux de Hantzsch et Schumann (I).

Ils trouvèrent la réaction du second ordre et leurs résultats sont exprimés par :

$$\text{vitesse} \propto [\text{Ar}-\text{NH}_3^+] \times [\text{NO}_2\text{H}]$$

Depuis ce temps un grand nombre de chercheurs ont confirmé les conclusions de Hantzsch parmi lesquels Tassilly (14), Boeseken et Schoutissen (15), Ueno et Suzuki (16), Dusenbury et Powell (17) pour n'en citer que quelques uns, largement étalés dans l'espace et dans le temps. Cependant il n'y eut pas unanimité sur l'ordre de la réaction que quelques auteurs trouvèrent plus complexe.

Taylor (18), Schmidt et Muhr (19) trouvèrent des taux plus compliqués et différents suivant les milieux.

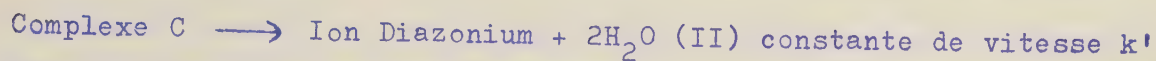
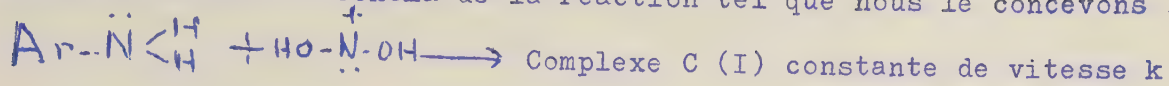
Jusqu'à ces derniers temps ces résultats étaient ignorés de beaucoup et les ouvrages traitant de la question écrivaient que la réaction a lieu entre le sel d'amine et l'acide nitreux non dissocié.

Nous avons vu qu'au contraire la diazotation a lieu entre l'amine libre et l'ion hydrate de Nitrosonium.

De plus, dans les conditions de nos expériences, nous avons toujours observé une cinétique du premier ordre.

Comment donc expliquer que cette réaction qui met en jeu deux composés de concentration égale (tout au moins en ce qui concerne le sel d'amine, sinon l'amine libre) nous soit toujours apparue comme du premier ordre.

Considérons donc le schéma de la réaction tel que nous le concevons :



La seconde réaction est manifestement du premier ordre car elle ne met en jeu qu'une seule entité chimique.

Or, dans notre étude théorique, nous avons montré que la réaction résultante de deux réactions du premier ordre apparaît du premier ordre dans deux cas (p.16)

- I. Ou bien la réaction (I) est pratiquement instantanée et la réaction (II) a une vitesse finie qui régit le taux de la réaction globale qui apparaîtra d'ordre un.
- II. Ou bien la réaction (II) est très rapide, et ce sera le taux apparent d'ordre un de la réaction (I) qui régira le taux de la réaction globale.

Nous allons examiner successivement ces deux hypothèses et voir si elles cadrent avec nos résultats expérimentaux.

Première hypothèse

La réaction se décompose de la façon suivante :

- 1 - Sel d'amine $\longrightarrow$ amine libre + H^+ vitesse v_1 , constante k_1
- 2 - $\text{NO}_2\text{H} + \text{H}^+ \longrightarrow$ Hydrate de Nitrosonium(D) vitesse v_2 , constante k_2
- 3 - D + Amine libre $\longrightarrow$ Complexe (C) vitesse v_3 , constante k_3
- 4 - Complexe (C) $\longrightarrow$ Ion Diazonium + nH_2O vitesse v_4 , constante k_4

Les trois premières réactions étant pratiquement instantanées, la quatrième de vitesse lente et mesurable réglant le taux de la réaction globale. (Les k désignent ici des constantes cinétiques).

Admettons l'approximation de Bodenstein pour les états intermédiaires : après un temps très court, les changements de concentration des composés intermédiaires sont très faibles et peuvent pratiquement être négligés. Ceci nous servira à éliminer algébriquement les concentrations des composés intermédiaires de l'équation globale.

$$\text{L'équation (4) nous donne } \frac{d(\text{Diazonium})}{dt} = k_4 [C]$$

Pour l'ion H^+ ,

$$\text{vitesse de formation } v_1 = k_1 [\text{Sel}]$$

$$\text{- de décomposition } v_2 = k_2 [\text{H}^+] [\text{NO}_2\text{H}]$$

$$\text{On en tire } v_1 = v_2 \text{ ou } k_1 [\text{Sel}] = k_2 [\text{H}^+] [\text{NO}_2\text{H}]$$

Pour l'amine libre :

Vitesse de formation

$$v_1 = k_1 [\text{Sel}]$$

- de destruction

$$v_3 = k_3 [D] [\text{Amine}]$$

On en tire $v_1 = v_3$ ou $k_1 [\text{Sel}] = k_3 [\text{D}] [\text{Amine}]$

Pour le complexe (C)

$$\begin{array}{ll} \text{Vitesse de formation} & v_3 = k_3 [\text{D}] [\text{Amine}] \\ \text{de destruction} & v_4 = k_4 [\text{C}] \end{array}$$

$$\text{D'où } v_3 = v_4 \quad k_3 [\text{D}] [\text{Amine}] = k_4 [\text{C}]$$

En résumé, $v_1 = v_2 = v_3 = v_4$ ou,

$$k_1 [\text{Sel}] = k_2 [\text{NO}_2\text{H}] [\text{H}^+] = k_3 [\text{D}] [\text{Amine}] = k_4 [\text{C}]$$

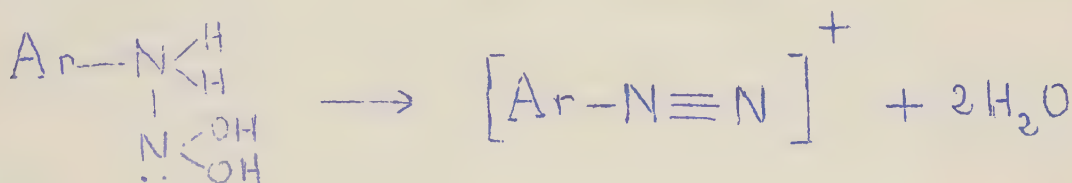
Ceci nous conduit à la relation

$$\frac{d \text{ Diazonium}}{dt} = k_4 [\text{C}] = k_1 [\text{Sel}]$$

relation qui montre que la réaction est du premier ordre par rapport au sel d'amine ou au complexe.

De plus on retrouve le résultat, trouvé expérimentalement, que la vitesse de diazotation est proportionnelle au produit $[\text{H}^+] \times [\text{NO}_2\text{H}]$,

c'est-à-dire aux concentrations en ions H^+ et en acide nitreux initiaux. Remarquons de plus que la réaction (II) de décomposition du complexe peut se formuler :



La vitesse de la réaction globale qui, dans ce cas, est conditionnée par la vitesse de décomposition du complexe, va donc dépendre de la facilité de déshydratation de ce dernier. Celle-ci est conditionnée par la facilité avec laquelle l'atome d'Azote porteur des deux atomes d'Hydrogène peut perdre ces derniers. Elle dépendra donc de la force avec laquelle l'atome d'Azote retiendra les protons ou encore de la densité électronique sur cet atome (δ). Plus la densité électronique δ sera élevée sur l'azote, plus il retiendra ses protons et plus la vitesse de diazotation doit être lente.

Si donc on introduit un substituant sur le noyau Benzénique, l'effet de ce dernier sur la vitesse de réaction dépendra de son action sur la densité électronique δ de l'atome d'Azote.

Tout substituant tendant à diminuer δ devra augmenter la vitesse de réaction et, au contraire, tout substituant tendant à augmenter doit la diminuer. Les effets d'induction devront donc s'expliquer dans ce sens.

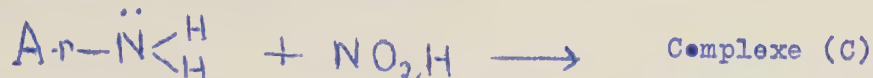
Cette première hypothèse présente plusieurs inconvénients.

Tout d'abord elle prévoit que la vitesse de réaction sera proportionnelle à la quantité initiale de sel d'amine, ce qui est contraire à l'expérience. Elle est aussi incapable par conséquent de nous expliquer le rôle dissymétrique joué par les quantités initiales de sel d'amine et de nitrite, vis-à-vis des constantes de vitesse. Bien plus elle prévoit au

contraire un rôle symétrique. De plus, comme nous avons vu que c'est l'amine libre qui réagit et non le sel, et que cette amine est extraite du sel progressivement au fur et à mesure que la réaction se poursuit, on voit mal comment la réaction (I) pourrait être instantanée. Enfin la structure même du complexe (C) nous fait supposer que ce complexe doit être très facilement et très rapidement déshydratable, ce qui est contraire à cette hypothèse. Nous sommes donc conduits à voir ce que donne la seconde hypothèse.

Deuxième Hypothèse

Cette fois nous supposons que c'est le complexe (C) qui se dissocie très rapidement et la réaction (I) qui apparait comme étant du premier ordre. Cette réaction s'écrit



Il nous faut expliquer pourquoi cette réaction qui met en jeu deux entités chimiques nous parait d'ordre un.

Pour pouvoir étudier ce qui se passe, rappelons-nous que nous partons du sel d'amine, de nitrite de soude et d'acide H Cl (ordinairement à $p_H = 2,54$).

Puisque c'est la base libre qui réagit, il est indispensable de nous faire une idée exacte de la concentration de celle-ci aux p_H utilisés.

Il nous faut introduire la constante de dissociation de la base que nous désignerons par R.

Le sel d'amine étant un sel d'acide fort et de base faible, nous allons écrire une équation analogue à celle d'Henderson-Hasselbach pour les sels d'acide faible et de base forte (la constante de dissociation de la base est désignée par R).

Si B-OH désigne la base, on a :



$$R \frac{[\text{B-OH}]}{[\text{OH}^-]} = \frac{[\text{B}^+]}{[\text{B}]} \quad \text{ou} \quad \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = R \frac{[\text{B-OH}]}{[\text{B}^+]}$$

Comme nous sommes en milieu aqueux, les ions H^+ et OH^- sont liés par la relation :

$$[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

D'où :

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}$$

et

$$\frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} = R \frac{[\text{B-OH}]}{[\text{B}^+]} \quad \text{ou} \quad \frac{10^{-14}}{R [\text{H}^+]} = \frac{[\text{B-OH}]}{[\text{B}^+]}$$

En passant aux logarithmes,

$$-14 + p_R + p_H = \log \frac{[\text{BOH}]}{[\text{B}^+]} = \log \frac{[\text{Base libre}]}{[\text{Sel}]}$$

1

2

3

4

5

6

7

p_R désignant ici ce qu'on appelle habituellement le p_K de la base. Nous avons remplacé $[B^+]$ par $[Sel]$, ce qui est licite, la base faible étant très fortement dissociée (presque complètement). C'est l'équation (a)

$$-14 + p_R + p_H = \log \frac{[Base\ libre]}{[Sel]} \quad (a)$$

de forme analogue à celle d'Henderson-Hasselbach qui va nous donner les proportions relatives de base libre et de sel d'amine à tout p_H et pour toute base (à tout p_R). Elle nous fournira pratiquement le taux de base libre. Appliquons-la par exemple à l'aniline au p_H habituel $p_H = 2,54$

Pour cette base, on a $p_R = 9,27$

D'où

$$\frac{[Base\ libre]}{[Sel]} \neq \frac{6,4}{1.000}$$

En solution nous aurons donc très peu de base libre ou p_H considéré. Aux p_H extrêmes auxquels nous avons opéré, on a :

$$\text{Pour } p_H = 2,08 \quad \frac{[base]}{[sel]} \neq \frac{2}{1.000}$$

$$\text{Pour } p_H = 2,84 \quad \frac{[base]}{[sel]} \neq \frac{1}{100}$$

Dans toutes nos expériences, la concentration en base libre est donc très faible. L'équation (a) appelle plusieurs remarques importantes :

Remarque I.

A p_H constant, la quantité $\log \frac{[base]}{[sel]}$ est proportionnelle à p_R .
Or, $p_R = \log \frac{I}{R}$

Elle varie donc de façon inversement proportionnelle à R .

Donc plus la base est faible, plus p_R est grand et plus il y a relativement de base libre.

Ceci nous permet de comprendre pourquoi les amines grasses, à R beaucoup plus élevé que les amines aromatiques, ne sont pas atteintes aux p_H assez bas. Elles ne sont pas atteintes parce qu'il n'existe pratiquement pas d'amine libre dans les conditions de l'expérience (V. p. 102)

Remarque II.

Pour une amine donnée, donc à p_R constant, la quantité $\log \frac{[base]}{[sel]}$ varie comme le p_H , donc en raison inverse de la concentration des ions H^+ . Donc, plus l'acidité est faible, plus il y aura d'amine libre pour une amine donnée.

Remarque III -

Ceci nous explique bien une ancienne observation de Hodgson et Norris (20). Dans certains cas la réaction de diazotation ne se produit qu'en ajoutant à un acide fort, comme l'acide sulfurique, un acide faible comme l'acide acétique (cas de la Naphtylamine α). (V. Page 64). En effet, dans l'acide fort, à haute concentration, l'amine n'est présente que sous forme de sel. L'ion hydrate de Nitrosonium ne pourra réagir sur ce sel. Quand la solution est diluée avec un acide faible, qui est en même temps un solvant de l'amine, la base libre peut se former par abaissement du p_H , tandis que l'ion nitrosonium est encore présent, et la diazotation peut s'effectuer. Nous trouvons encore là un argument en faveur de la diazotation de la base libre.

Etudions maintenant la concentration en acide libre.

L'équation qui régit celle-ci est alors : (en désignant par R la constante de dissociation de l'acide)

$$p_H = p_K + \log \frac{[\text{sel}]}{[\text{acide}]}$$

Or pour l'acide nitreux $R = 4 \cdot 10^{-4}$

On en tire :

$$p_R = \log \frac{1}{R} = 3,4$$

$$p_H = 2,54 = 3,4 + \log \frac{[\text{sel}]}{[\text{acide}]}$$

Au p_H habituel, $p_H = 2,54$, on a :

$$\log \frac{[\text{sel}]}{[\text{acide}]} = 0,94 \quad \text{ou} \quad \frac{[\text{acide}]}{[\text{sel}]} = 8,7$$

Donc, pratiquement, tout le nitrite est transformé en acide nitreux. En résumé, nous aurons donc très peu d'amine libre et presque tout l'acide nitreux mobilisable.

Le rapport des concentrations $\frac{[\text{NO}_2\text{H}]}{[\text{amine libre}]}$ est de $\frac{100 \times 8,7}{6,4}$

c'est-à-dire plus de 100 fois plus de NO_2H que d'amine.

Et ceci suffit pour nous expliquer l'ordre apparent de la réaction (I).

Nous sommes ici dans le cas classique où une réaction apparaît du premier ordre par suite d'un gros excès de l'un des constituants (p.

Remarque).

Nous en déduisons aussi que la constante de vitesse K est de la forme

$$K = K_0 [\text{NO}_2\text{H}] = K_0' [\text{NO}_2\text{Na}] [\text{H}^+]$$

Nous retrouvons ici les conditions expérimentales (2) et (3).

De plus la quantité initiale d'amine libre ne doit pas avoir d'influence car elle est toujours très faible (condition 4).

Ceci nous explique en même temps la grande variété des cinétiques proposées par les différents auteurs qui ont traité de cette question.

Pour nous en rendre compte remarquons que, pour une base donnée, et à une concentration élevée en ions H^+ , c'est la valeur de la constante de dissociation de la base qui fixe la quantité d'amine libre correspondante.

Aux p_H bas et pour des bases très faibles, c'est la possibilité d'existence de l'amine libre à ce p_H qui fixe le taux de la réaction.

Les bases trop fortes ne donnent en effet pas d'amine libre à ce p_H . Pour des p_H plus élevés, les quantités de base libre augmentent en même temps que les quantités d'acide et d'ion hydrate de Nitrosonium diminuent (1).

Le rapport des concentrations de l'amine libre par rapport à l'ion va donc augmenter et de ce fait la cinétique de la réaction va se modifier et celle-ci va pouvoir tendre vers l'ordre deux ainsi que l'ont constaté quelques auteurs, en particulier MM. Tassilly et Ingold (loc.cit.) Aux acidités très élevées, il est difficile de suivre le taux de la réaction parce que celle-ci devient très rapide. De plus si elle est suivie par voie gazométrique, l'excès d'acide est susceptible de réagir sur l'acide nitreux en donnant lieu à des dégagements gazeux divers qui fausseront les résultats cinétiques. Ceci n'est plus à craindre dans l'estimation spectrophotométrique que nous faisons des taux de réaction. Grâce à la trempe du système par le Sulfamate, nous évitons aussi l'action de l'acide nitreux sur l'amine au-delà du temps de prise d'essai. Nous évitons ainsi plusieurs causes d'erreur dans les résultats. Nous sommes maintenant en mesure de donner une interprétation complète de nos résultats.

Désignons par a la quantité initiale de sel d'amine
par b la quantité initiale d'acide nitreux
par α la quantité d'amine libre existant à l'instant t
par x la quantité d'acide ou de sel d'amine transformé à l'instant t (identiques entre elles car la réaction se fait mole pour mole).

$$\text{On a } -\frac{dx}{dt} = k \alpha (b-x)$$

$$\text{Nous avons montré que } \frac{[\text{Amine libre}]}{[\text{Sel}]} = \frac{10^{-14}}{R \times [H^+]}$$

On en tire pour la valeur de l'amine libre :

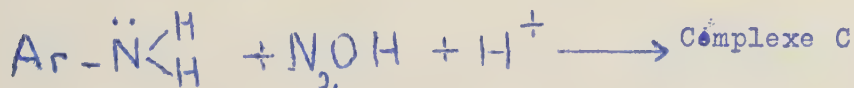
$$\alpha = [\text{amine libre}] = \frac{[\text{Sel}]}{[H^+]} \frac{10^{-14}}{R}$$

$$\text{Or, on a } [\text{Sel}] = a - x$$

$$\text{D'où, } \alpha = \frac{(a-x) 10^{-14}}{R \times H^+}$$

$$\text{La vitesse de formation du sel de diazonium est proportionnelle à } [NO_2H] \text{ et à } [a-x] \text{ ou } \frac{dx}{dt} = C_{sta} \times \frac{(a-x) [NO_2H]}{R \times [H^+]}$$

Pour expliquer l'influence de la concentration en ions H^+ sur la constante de vitesse nous sommes obligés de passer par l'intermédiaire de l'ion hydrate de diazonium et nous schématiserons la réaction (I) de la façon suivante :



(1) Il faut une acidité suffisante pour éviter la formation d'Amino-Azoïque par action de l'Amine sur le sel de Diazonium formé.

On a alors :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{10^{-14}}{R \times [H^+]} \times C^{ste} \times (sel-x) [NO_2H] [H^+]$$

Or,

$$[NO_2H] = C^{ste} \times [NO_2Na] \times [H^+]$$

et

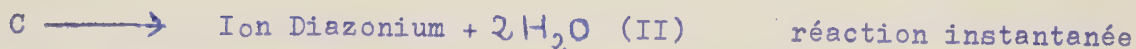
$$\frac{dx}{dt} = C^{ste} \times \frac{10^{-14}}{R \times [H^+]} (sel-x) [NO_2Na] [H^+]^2 = C^{ste} \times \frac{10^{-14}}{R} (sel-x) [NO_2Na] \times [H]^+$$

La réaction apparaîtra du premier ordre par suite d'un gros excès de l'ion hydrate de Nitrosonium vis-à-vis de l'amine libre. Nous trouvons une réaction du premier ordre avec l'explication des influences des concentrations en nitrite et en ions H^+ sur les constantes de vitesse.

Telle est l'idée que nous nous faisons de la réaction aux p_H considérés qui sont d'ailleurs les seuls intéressants dans la pratique courante.



réaction du premier ordre



Il est aisé d'expliquer par ce schéma les effets d'induction des substituants du noyau benzénique.

En effet plus R est faible, plus la vitesse de diazotation doit être élevée.

Tout substituant sur l'anneau tendant à affaiblir la base, c'est-à-dire à diminuer la concentration électronique δ sur l'azote doit donc augmenter la vitesse de diazotation; ce doit être l'inverse pour les substituants tendant à augmenter.

Nous retrouvons pour les effets inductifs la même loi que nous avons trouvée avec la première hypothèse.

Nous voyons combien cette question de la cinétique de la réaction de diazotation est complexe et conditionnée par des facteurs divers (p_H , constante de dissociation de l'amine en particulier).

Ceci explique la très grande diversité d'idées entre les auteurs précités sur ce point.

Une preuve indirecte de l'ordre un de cette diazotation dans nos conditions d'expérience repose sur les conséquences que nous en avons tirées dans la diazotation de composés se décomposant au fur et à mesure de leur formation, réactions dans lesquelles les résultats expérimentaux vérifient bien nos vues théoriques exposées au chapitre I et qui sont établies en supposant l'ordre un de la réaction de formation de ces composés.

REMARQUE

La dissociation de l'ion ammonium en amine libre réactive exige que l'atome d'Azote du groupement $-N H_2$ ait une densité électronique assez faible pour ne pas retenir énergiquement les protons fixés sur lui. Or est atome d'Azote a une tendance basique (captation de protons) d'autant plus faible que sa densité électronique est moindre.

Or la fonction basique du groupement $-N H_2$ s'explique par la formation d'un ion Ammonium substitué, par fixation d'un proton sur le doublet libre de l'atome d'Azote.

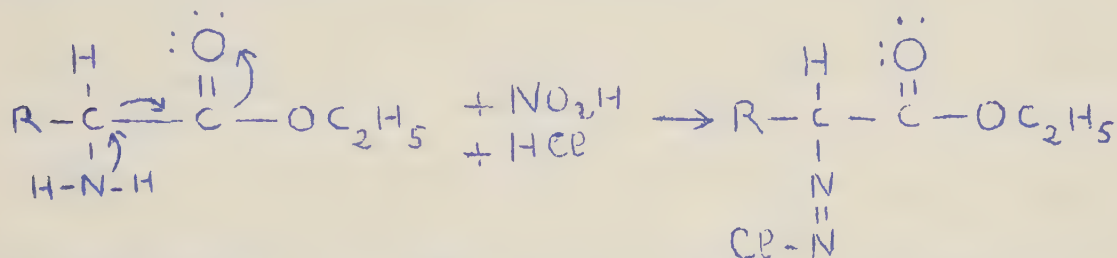
On en conclut que les bases les plus faibles (celles à densité électronique basse sur l'azote) seront les plus facilement diazotables.

Ceci explique que les amines grasses qui sont des bases fortes, comme l'ammoniaque) ne donnent pas de dérivés diazoïques observables. Ceux-ci se dissocient immédiatement avec dégagement d'Azote.

Par contre les chlorhydrates des esters d'amino-acides (bases faibles) traités par l'acide nitreux, agités dans l'éther, donnent une solution étherée de diazoïque. Après évaporation de l'éther on obtient ce dernier sous forme d'un résidu sur lequel $H Cl$ réagit en donnant N_2 et

l'acide α chloré correspondant. Cf. Polonowski. Chim. Org. Biol. Masson 1941.

Dans ce cas le groupement carbonyle rend le carbone voisin pauvre en électrons et il y a transport des électrons libres de l'azote vers le carbone, ce qui a pour effet de diminuer la basicité de l'amine et rend possible la formation de sels de diazonium.



Il est intéressant de comparer les constantes de dissociation basique des différentes amines, que nous désignerons ici par R, avec leur facilité de diazotation qui sera chiffrée par leur constante de vitesse K (ou mieux $10^4 K$). Nous pourrons aussi comparer les valeurs de R relatives aux amines grasses non diazotables avec celles des amines aromatiques diazotables.

Il ressort de ce tableau que l'ortho-Toluidine qui a sensiblement même valeur de R que l'Aniline a un coefficient $10^4 K$ à peu près identique, alors que la para-Toluidine se conduit différemment. Les nitranilines qui sont des bases très faibles ont des coefficients K élevés.

On arrive à des conclusions identiques avec les éthers phénoliques aminés (Anisidine et Phénétidine) qui sont plus basiques que l'aniline et qui se diazotent plus lentement, tout au moins pour les dérivés para.

	R base		R base $10_4 K.$	$10_4 K_{16}$
Ammoniaque	$1,8 \times 10^{-5}$	Aniline	$5,4 \times 10^{-10}$	14
Méthylamine	$5,0 \times 10^{-4}$	O.Toluidine	$3,3 \times 10^{-10}$	48
Ethylamine	$5,6 \times 10^{-5}$	P.Toluidine	$2,67 \times 10^{-9}$	32
Propylamine	$4,7 \times 10^{-4}$	P.Chloraniline	$1,49 \times 10^{-10}$	22
Isopropylamine	$5,3 \times 10^{-4}$	M.Chloraniline	$3,4 \times 10^{-11}$	20
Tert-Butylamine	3×10^{-4}	O.Nitraniline	$1,5 \times 10^{-14}$	25
Isobutylamine	3×10^{-4}	M.Nitraniline	4×10^{-12}	40
Bases assez fortes, non diazotables		P.Nitraniline	$1,3 \times 10^{-12}$	45
		Bases faibles diazotables		
		α Naphthylamine	$1. \cdot 10^{-10}$	K15 0,0110
		β -	$2. \cdot 10^{-10}$	0,0150

Nous voyons aussi apparaître une anomalie avec certains dérivés para du type acide para-Amino-Benzoïque et acide Sulfanilique qui, quoique bases faibles, se diazotent assez lentement. Cette anomalie disparaît en remplaçant l'H de l'-O H acide par un alcoyl, pour l'acide et l'H - H du groupement sulfoné par $-N H_2$ ou $-N H R$. Ceci peut s'expliquer par l'existence de sels internes, ou mieux de zwitter-ions, qui s'opposent à la diazotation et qui se forment plus facilement en position para, réaction qui est empêchée par le remplacement de l'H ou de l'-OH. En réalité la question n'est pas aussi simple que nous l'exposons ici. Nous allons le montrer au Chapitre suivant.

D. ETUDE DE L'INFLUENCE DES SUBSTITUANTS DU NOYAU AROMATIQUE SUR LES VITESSES DE DIAZOTATION.

Nous avons montré que la facilité avec laquelle s'opère la réaction de diazotation dépend de la concentration électronique δ sur l'atome d'azote. L'influence des substituants du noyau aromatique sur la vitesse de diazotation semblerait donc se réduire à l'étude de l'influence de ce substituant sur cette densité électronique. Tout substituant tendant à diminuer δ , c'est-à-dire à affaiblir la basicité de l'amine doit augmenter la vitesse de diazotation. Ce doit être l'inverse pour les substituants tendant à augmenter δ . En réalité la question n'est pas tout à fait aussi simple que le ferait présumer cet énoncé. Nous verrons pourquoi dans un instant. Nous avons étudié les vitesses de diazotation d'un certain nombre de dérivés substitués de l'aniline. Nous allons donc confronter nos résultats expérimentaux avec la théorie en partant de ce point de vue. En principe, surtout aux p_H auxquels nous opérons, ce sont les bases les plus faibles qui se diazoteront le mieux. En effet il faut qu'il y ait de l'amine libre en solution ce qui n'est possible aux p_H considérés qu'avec des bases très faibles. Or un groupement substituant Z a sur la densité électronique deux actions différentes :

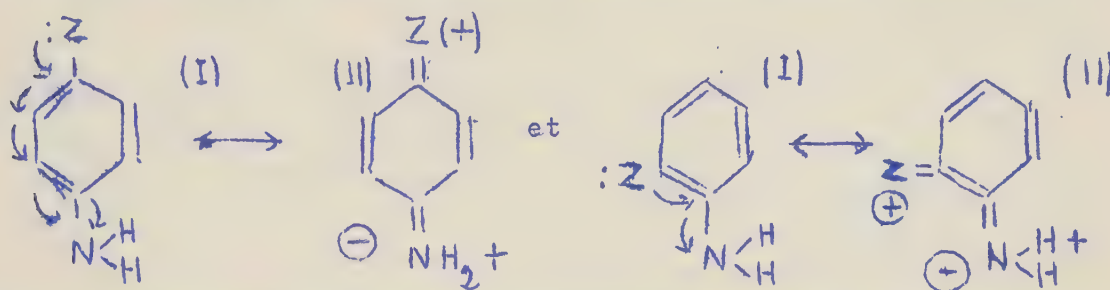
a)- Z peut contribuer par son affinité électronique à attirer les électrons de l'atome d'Azote (Effet Inductif) tendant à diminuer δ (en général). Cette influence doit aller en décroissant dans l'ordre ortho, méta, para.

Nous noterons cet effet $\pm I$, selon qu'il tend à augmenter ou à diminuer δ . On peut préciser au besoin la nature de cet effet en employant la notation de Remick

I_S pour l'effet de polarisation

I_A pour l'effet de polarisabilité (effet électromère)

b)- Si Z est en position favorable (ortho ou para) il peut aussi donner naissance à un réarrangement mésomère du type ci-contre :



Celui-ci, rendu possible par la présence sur un atome du groupe substituant d'une paire d'électrons non liés ($-NH_2$, $-OCH_3$, etc) fait apparaître une forme limite (II) dans laquelle la densité électronique est augmentée sur l'Azote.

Nous noterons cet effet $+T$, en groupant sous ce titre à la fois le terme de dépolérisation (effet mésomère) et le terme de polarisabilité (effet électromère).

Les résultats expérimentaux sont indiqués sur la feuille annexe. V. p.

L'ensemble des résultats obtenus appelle les remarques suivantes :

1)- L'influence d'un substituant est fonction de sa position sur le noyau.

2)- Il existe en général une analogie entre les dérivés méta et para.

3)- Globalement, les substituants se classent en quatre catégories :

a- Substituants à effet $-I$ faible et à effet $+T$ fort ($-NH_2-OCH_3$, $-OC_2H_5$, $-OH$)

b- Substituants à effet $-I$ faible et à faible effet $+T$ (halogènes)

c- Substituants à effet $-I$ et $-T$ également forts ($-CO_2H$, $-NO_2$)

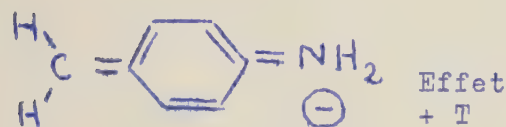
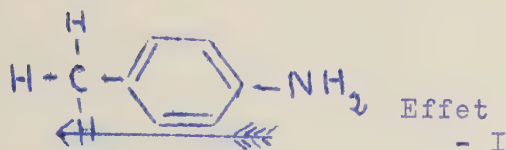
d- Substituants à effet $-I$ faible et à effet $-T$ variable (SO_3H , $-SO_2-NH_2$, $-SO_2-NHR$)

Etude détaillée des différents substituants

Remarquons d'abord que l'effet $-I$ diminuant la charge négative de l'azote aminé tend à augmenter la constante de vitesse K , l'effet $+T$ augmentant au contraire δ tend à diminuer K .

Alcoyls et aryls :

a) Toluidines



Effet -I augmentant K, effet + T le diminuant
L'effet I est prédominant sur l'effet T
L'effet T est faible sauf pour le dérivé ortho.

Valeurs trouvées : $10^4 K$		$10^4 K$
Aniline à 0°	14	p.toluidine à 0° 32
Aniline à 16°	48	o.toluidine à 16° 45
Aniline à 18°	57	p.toluidine à 18° 120

b) Naphtylamines : Effet -I nettement prépondérant

Valeurs trouvées :

Aniline à 15°	$10^4 K_{15} = 45$	α naphtylamine à 15°
		$10^4 K$ 110
		β naphtylamine à 15°
		$10^4 K$ 155

On voit que l'effet -I est plus marqué pour la β que pour l' α

c) Benzidine et Tolidine : Effet -I encore nettement prépondérant.

Valeurs trouvées :

	$10^4 K$		
Aniline à 15°	45	Benzidine à 15°	130
Aniline à 0°	14	Tolidine à 0°	46
Aniline à 18°	57	Tolidine à 18°	200

Il semble résulter de ces mesures que l'augmentation de K est plus grande pour les dérivés para que pour les ortho.

Radicaux $-NH_2$ et $-O H$

Effet -I faible (tendant à augmenter K)

Par contre, effet mésomère très important en ortho et para (tendant à diminuer K).

Même effet en méta. Etant donné l'importance de l'effet +T du groupement NH_2 , ce groupement peut favoriser un déplacement, mésomère sensible même en méta. Cf. Dippy et Lewis (21). Ces auteurs ont été amenés à des considérations analogues pour rendre compte des vitesses de dissociation des acides méta-halogéno-benzoïques.

Mêmes remarques pour le groupement $-OH$.

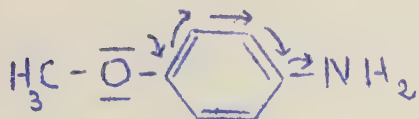
D'où pratiquement pas de vitesse de diazotation observable.

De plus nous verrons plus loin que la vitesse de copulation doit être très faible, ce qui explique que nous n'avons pu pour les diamines et les aminophénols mesurer la vitesse de diazotation.

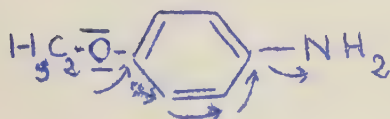
Groupements $-O-CH_3$ et $-O-C_2H_5$

Voici les résultats numériques obtenus :

	$10^4 K$		$10^4 K$
Aniline 17°	52	P. anisidine 17°	40
Aniline 19°	60	p. phénétidine 17°	45
Aniline 16°	48	p. phénétidine 19°	55
		o. phénétidine 16°	75



P. Anisidine



P. Phénétidine

Effet $-I$ augmentant K , surtout important en ortho.

Effet $+T$ très fort en ortho et en para, tendant à diminuer K .

En para les deux effets s'annulent sensiblement mais en ortho l'effet $-I$ est nettement prédominant.

Ces amines sont plus basiques que l'aniline. Le groupement alcoxy est en effet un donneur d'électrons causant ainsi un déplacement de ceux-ci vers le groupe amine.

En conséquence la paire d'électrons non saturés de l'azote a une propension plus grande pour les accepteurs d'électrons d'où propriétés basiques plus fortes que celle de l'aniline et aussi effet T correspondant.

En ce qui concerne la valeur relative des influences des groupes $-OCH_3$ ou OC_2H_5 , on peut noter une vitesse très légèrement plus élevée pour $-OC_2H_5$. Ceci est dû à la substitution d'un H du $-CH_3$ par un groupe $-CH_2$ (effet I inductif du second ordre. Cf. Dewar (22)). On trouve un abaissement de $-I$. Le phénomène peut aussi être compliqué par l'hyper-conjugaison. Tirouflet (23) et aussi Alexander (24).

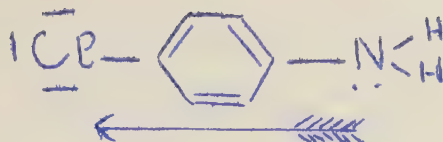
Halogènes Résultats expérimentaux : $10^4 K$

	Orthochloraniline à 0°:	33
	Méta-chloraniline à 0°:	20
Aniline à 0°	Para-chloraniline à 0°:	22
14		

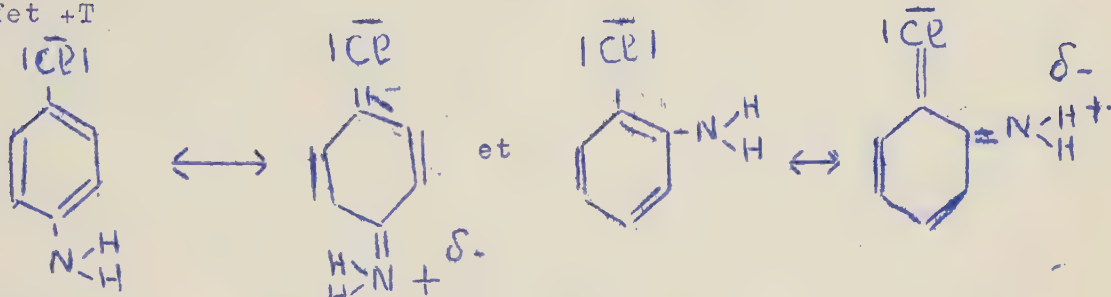
Effet $-I$ moyen, effet T faible.

En ortho et para (surtout en ortho,) l'effet inductif est contrarié par l'effet mésomère, celui-ci diminue K . L'effet inductif l'augmente, surtout en ortho. Or si nous rapprochons ces résultats de ceux obtenus par Kindler (25) dans l'hydrolyse alcaline des esters halogéno-benzoïques, il apparaît que l'influence d'un substituant analogue en ortho et en para diffère totalement. Cet effet ortho très sensible dans l'hydrolyse des esters benzoïques substitués se retrouve ici.

Effet -I



Effet +T



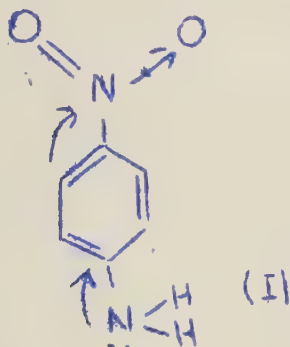
Nitranilines

ANiline à 0° K = 14

Résultats expérimentaux :

10⁴ K

Ortho nitraniline à 0°	25
Méta nitraniline à 0°	43
Para nitraniline à 0°	45



Ici nous abordons les substituants de la classe -T.
Effet inductif et effet mésomère s'ajoutent, par suite du déplacement mésomère (I) surtout en para. Ceci explique les valeurs élevées trouvées pour K.
La constante K est élevée en méta. Pour l'expliquer il faut faire appel à un effet mésomère agissant de la position méta (voir plus haut).

Acides amino-benzoïques

Résultats expérimentaux :

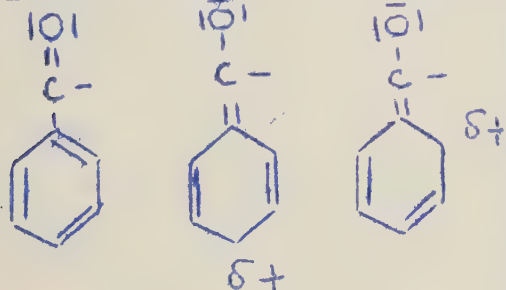
10⁴ K

Amine à 0° I 0⁴ K = 14

Acide ortho-aminobenzoïque à 0°	42
Acide méta-aminobenzoïque à 0°	44
Acide para-aminobenzoïque à 0°	22
Para-aminobenzoate d'éthyle à 0°	45
Para-aminobenzoate de butyle à 0°	37

Faible effet -I

L'effet -T est certainement fort et tend à augmenter K.



Cet effet se manifeste plus en ortho qu'en para. L'étude des formes mésomères montre que les sommets ortho et para sont appauvris en électrons. On aura donc un mouvement des électrons de l'azote du groupe -NH₂ vers le carbone appauvri.

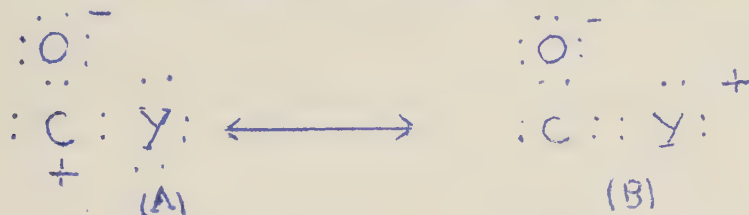
En méta les vitesses de diazotation devraient être inchangées. Or elles sont exaltées dans cette position. Or l'effet -I demanderait K_{méta} < K_{para}

Ceci nous fait penser que la présence du groupement $-N H_2$ favorise le déplacement mésomère sensible même en position Méta. Dippy et Lewis(21) ont d'ailleurs été amenés à des considérations analogues pour rendre compte des valeurs des constantes de dissociation des acides méta-halo-géno-benzoïques ainsi que M. Tirouflet (23) pour expliquer l'influence des substituants sur la vitesse d'hydrolyse des phtalides substituées. Nous avons aussi constaté que la substitution de l'hydrogène du Carboxyle par un alcoyl R augmente la valeur de la vitesse de diazotation.

L'explication que nous en donnons est la suivante :

Considérons le groupement $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-Y$

Celui-ci peut présenter les formes mésomères suivantes :



Plus Y est un fort donneur d'électrons, plus le poids du composé B est important. Or ce composé B où le carbone n'est plus déficient en électrons n'attirera plus les électrons des groupements fixés sur le noyau.

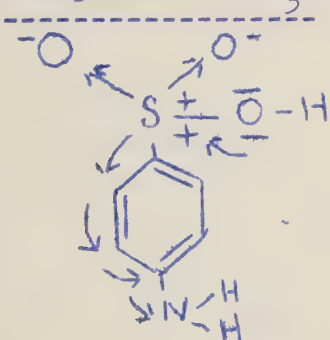
Or $-OH$ est un plus fort donneur d'électrons que $-OR$.

Le poids du composé B sera donc plus faible dans les esters que dans les acides. La forme A prédominante dans les esters rend compte de l'augmentation de K dans ces derniers.

GROUPEMENTS $-SO_3H$, $-SO_2--NH_2$, $-SO_2-N \begin{smallmatrix} \nearrow \\ \searrow \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} R \\ R \end{smallmatrix}$

Nous rencontrerons ici un effet $-I$ faible et un effet $-T$ variable.

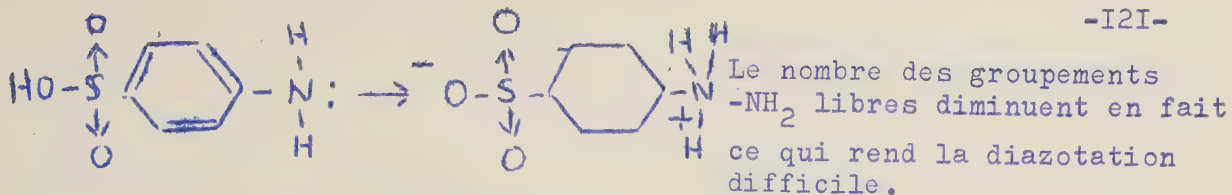
a) Groupement $-SO_3H$



La déficience du Soufre en électrons devrait attirer ceux du groupe $-NH_2$ fixe sur le noyau. Mais les électrons libres de l'atome d'Oxygène voisin atténuent cet effet et peuvent même l'annuler. L'OH lui-même a tendance à céder ses électrons au noyau, mais ceux-ci sont arrêtés par l'atome de soufre qui joue ainsi le rôle d'un écran protecteur vis-à-vis du noyau.

Ces électrons sont ainsi bloqués en mésomérie ce qui atténue les effets $-I$ et $-T$. Il doit exister cependant un léger mouvement des électrons de l'OH vers le noyau et le groupe $-NH_2$ car les valeurs de K sont inférieures à celles trouvées pour l'Aniline. $10_4K = II$ au lieu de 14.

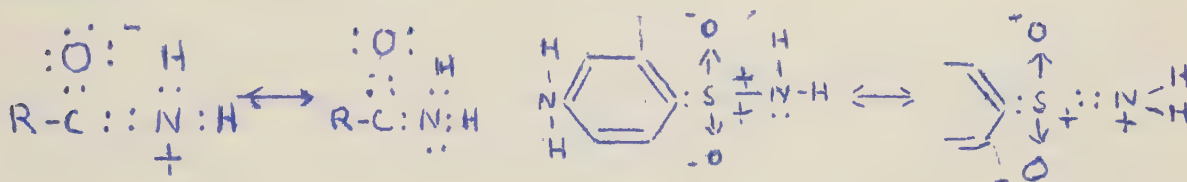
Peut-être aussi peut-il se former un sel interne ou zwitter-ion où l' $-OH$ du groupement $-SO_3H$ a perdu son H^+ qui a été capté par l'atome d'azote.



zwitterion

b) - Sulfanilamide

K à 0° = 35. Augmentation de la vitesse de diazotation. Dans ce composé il existe deux groupes $-\text{NH}_2$, l'un fixé sur le noyau, l'autre faisant partie du groupement $-\text{SO}_2\text{NH}_2$. Ce dernier groupe $-\text{NH}_2$ possède des propriétés basiques très faibles, les électrons de l'azote ayant tendance à se déplacer vers l'atome de Soufre déficient en électrons. Ceci est sous la dépendance d'une forme mésomère comme dans le cas des amides



Ainsi s'explique la faible basicité de ce groupe $-\text{NH}_2$ et le fait qu'il est très lentement diazotable.

Ce groupe $-\text{NH}_2$, fort donneur d'électrons, ne peut cependant pas agir par effet +T, en envoyant ses électrons vers le noyau et le $-\text{NH}_2$ porté par ce dernier car ceux-ci sont arrêtés par l'atome de Soufre jouant toujours le rôle d'écran. Restent alors en cause pour expliquer la valeur assez élevée de K, l'effet -I et l'effet -T dûs au groupement $-\text{SO}_3\text{H}$

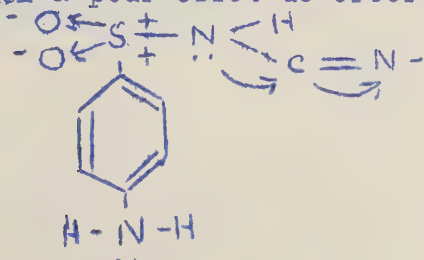
c)- Sulfamides

C'est dans ce groupe que nous trouverons les valeurs de K les plus élevées. Tous ceux que nous avons étudiés sont de la forme



R désignant un groupement le plus souvent hétérocyclique mais toujours dans lequel le carbone lié au groupe $-\text{NH}$ est voisin d'un hétéroatome possédant des doublets électroniques libres.

Ceci a pour effet de créer un déplacement électronique du type suivant :



Celui-ci diminue la possibilité de transfert des électrons de l'atome d'azote du groupement $-\text{SO}_2-\text{NH}$ vers le soufre. En contre partie l'atome de soufre déficient en électrons attirera plus volontiers ceux du noyau

et ceux du groupe -NH_2 fixe sur ce dernier ce qui aura pour effet d'augmenter K.

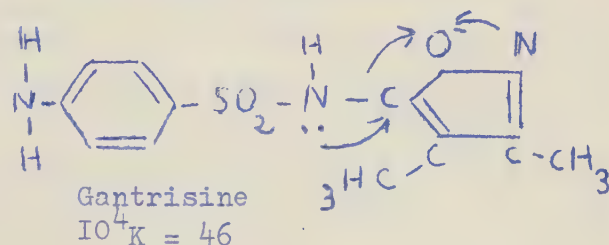
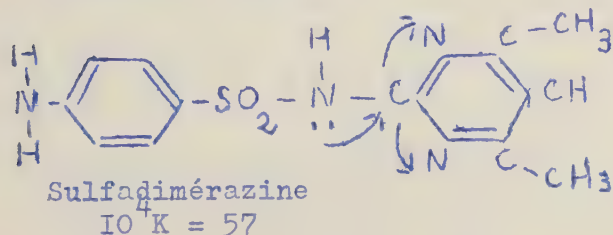
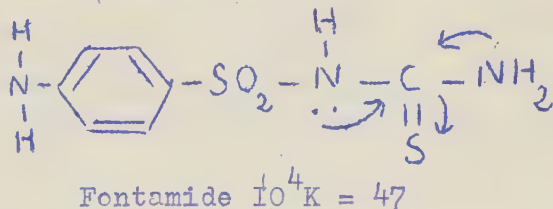
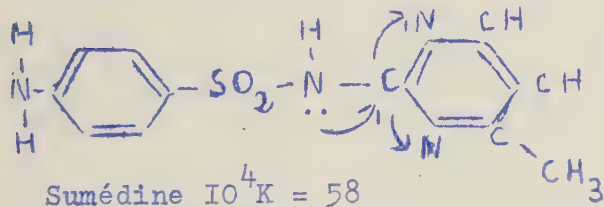
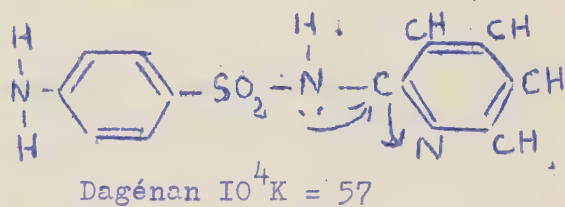
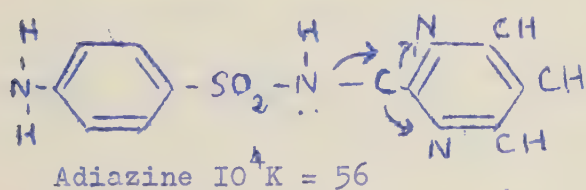
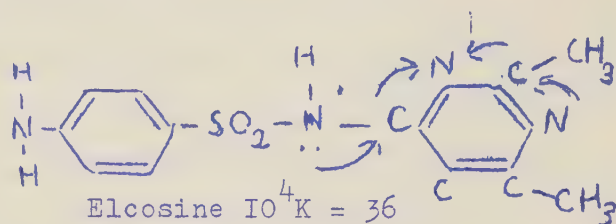
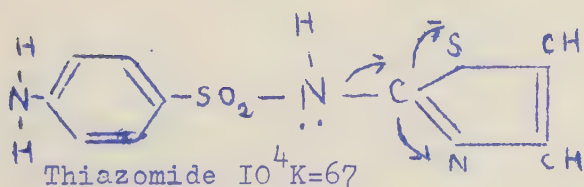
Dans le groupe des Sulfamides les valeurs de K les plus élevées se rencontrent pour les composés dans lesquels le carbone de l'hétérocycle fixé sur l'azote du groupement $\text{-SO}_2\text{-NH-}$ est lui-même voisin sur

l'hétérocycle de deux atomes porteurs d'électrons non partagés (N et S dans le Thiazomide, N et N dans l'Adiazine, la Sumédine et la Sulfadimérazine).

De même pour le Dagénan bien que son cycle ne renferme qu'un N.

Par contre les Sulfamides où le carbone de fixation n'est lié qu'à un atome à doublets non partagés autre que l'azote (O dans la Gantrisine et S dans le Fontamide) ont moins d'action attractive sur les électrons de l'azote du groupe $\text{-SO}_2\text{-NH-}$ ce qui permet à ce dernier de les reporter sur le soufre voisin, ce qui diminue l'effet -T de ce dernier sur le groupe -NH_2 porté par le noyau, donc K.

Dans le cas de l'Elcosine où K est le plus faible et très sensiblement égal à sa valeur pour le Sulfanilamide, il y a deux atomes d'azote en position conjuguée sur l'hétérocycle dont un seul est voisin du carbone d'attache. C'est précisément la présence du second atome d'azote de l'hétérocycle qui envoie des électrons sur l'azote voisin du carbone d'attache empêchant ainsi, en quelque sorte, le transfert d'électrons en provenance de l'azote du groupe $\text{-SO}_2\text{-NH-}$, qui rétablit en quelque sorte la valeur de K à ce qu'elle est pour le Sulfanilamide

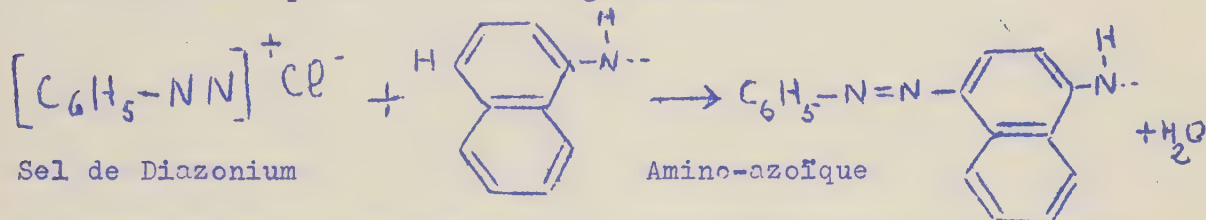


Dans les cas de la Gantrisine et du Fontamide, pour le premier, on trouve à côté de l'oxygène accepteur des électrons en provenance du groupement $\text{SO}_2\text{-NH-}$ un atome d'azote contigu qui peut aussi lui en céder, concurrençant ainsi l'action précédente et pour le second un atome d'azote lié au carbone de liaison et paraissant jouer un rôle identique.

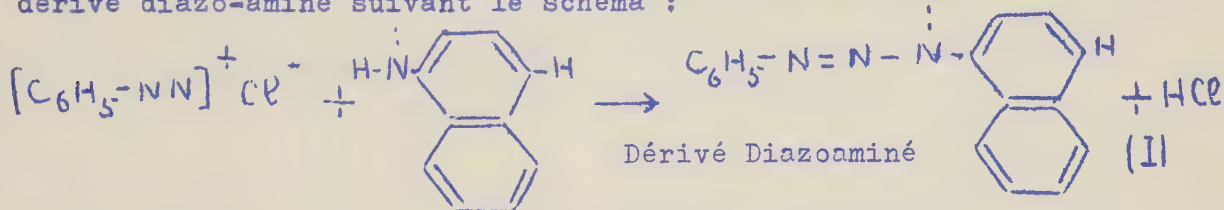
Ainsi s'expliquent bien les valeurs élevées de K trouvées pour les Sulfamides et les différences de valeur chez ces dernières.

E. ETUDE DE LA REACTION DE COPULATION

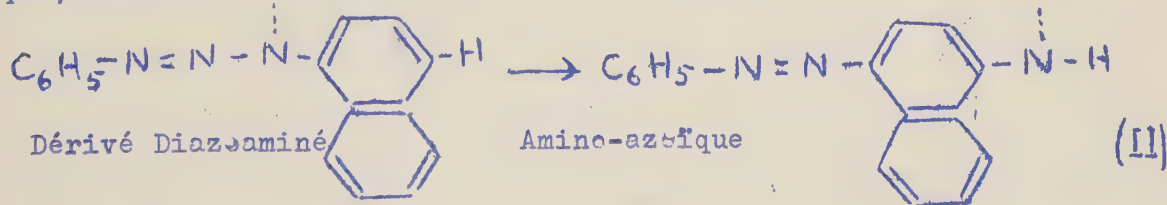
La réaction de copulation s'écrit globalement



Sous cette forme il est difficile d'expliquer l'ordre un de cette réaction. Par contre il est facile d'imaginer que la réaction peut s'effectuer en deux temps. Dans le premier temps, il se formerait un dérivé diazo-aminé suivant le schéma :



Dans un second temps ce dérivé se transformerait en dérivé amino-azoïque, suivant le schéma (II)



En supposant la réaction (I) très rapide, seule la réaction (II) interviendra pour fixer le taux global de la réaction totale.

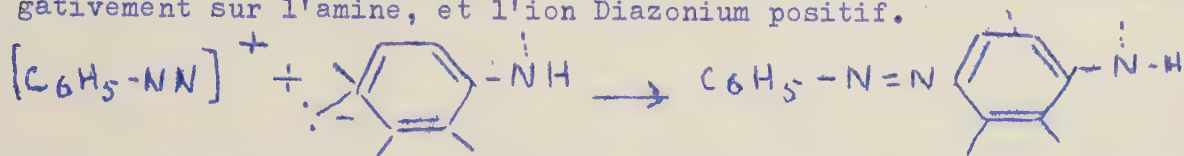
Or la réaction (II) qui ne fait intervenir qu'une molécule doit être normalement d'ordre un. C'est ce que nous avons toujours vérifié au cours de ce travail. On peut encore supposer comme dans la réaction de diazotation la 2ème réaction instantanée et la deuxième du premier ordre, par excès de l'un des constituants.

Il est facile de mettre en évidence le rôle des différents facteurs intervenant dans la copulation.

Notons d'abord que dans ces réactions de copulation le sel de diazonium

//Cependant on pourrait envisager la réaction du premier ordre par excès de l'un des constituants, l'ion Diazonium par rapport à l'amine libre. GOLDSCHMIDT et MERZ ont en effet montré (26) dans le cas analogue de la formation de l'héliantine par copulation, que c'est l'amine libre qui réagit. Or celle-ci est toujours en quantité très faible (voir page IIO).

se copule avec des composés aromatiques dans lesquels un fort donneur d'électrons (groupe orientant en ortho ou para position) est attaché à un noyau, ici naphthalénique. Cette réaction peut se représenter en termes généraux comme une attraction entre un atome de carbone chargé négativement sur l'amine, et l'ion Diazonium positif.



Suivant cette interprétation de la réaction, tous les moyens d'accroître la charge positive sur l'ion diazonium ou d'accroître la charge négative sur le noyau du composé amine, doivent faciliter la réaction de copulation.

L'inverse doit au contraire la rendre plus difficile ou même l'annuler.

a)- Tout d'abord la copulation se produit avec perte d'un proton.

La réaction doit donc s'effectuer en solution alcaline, neutre ou faiblement acide. Ici nous étions en milieu faiblement acide.

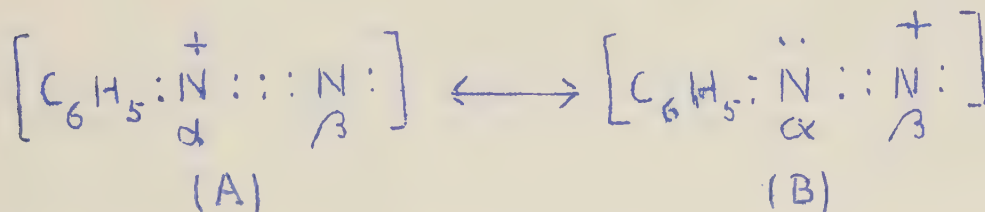
b)- Dans toutes nos expériences nous avons utilisé la même amine.

Le groupe $-NH-CH_2-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$ est un fort donneur d'électrons

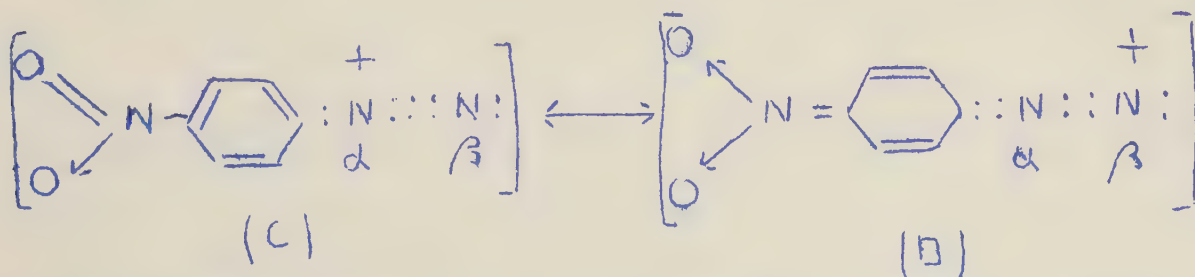
et par résonance, transmet une haute densité électronique au noyau.

c)- La copulation est favorisée par les substituants sur l'ion diazonium qui augmentent la charge positive sur l'atome d'Azote en β

L'ion diazonium peut résonner entre les formes A et B.

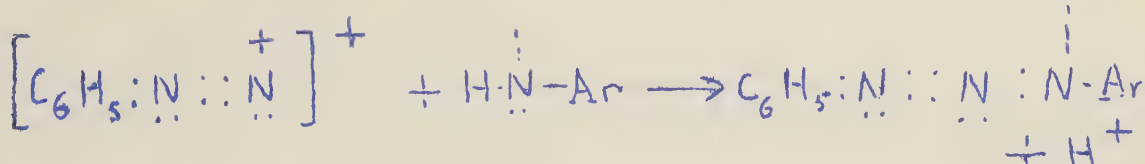


Puisque la forme B est très opérante dans la réaction de copulation et ainsi produit des Azo-dérivés, un substituant sur le noyau qui accroît le poids de cette forme résonante doit favoriser la réaction de copulation. Les nitro-dérivés de l'ion benzène-diazonium illustrent très bien ce point.



L'action accepteur d'électrons d'un nitro-groupe est si forte que la forme résonante (D) contribue hautement à l'état moyen de la molécule. Nous avons en effet constaté la très grande vitesse de copulation des dérivés nitrés de l'Aniline.

Cet atome d'azote en β est un centre de basse densité électronique et par conséquent doit accepter un échange avec une paire d'électrons de quelque atome de haute densité électronique (substance basique). La formation du composé diazoamine intermédiaire se produit probablement par l'N en β de l'ion diazonium, accepteur des électrons de l'atome d'Azote du composé aminé.



Nous avons en effet constaté que lorsque le noyau est substitué par un groupement fortement accepteur d'électrons, la vitesse de copulation est très grande. C'est le cas des dérivés nitrés, des acides amino-benzoïques et de leurs dérivés, des acides sulfonés et des sulfamides.

Pour les halogènes, la forte attraction de l'halogène pour les électrons est la cause d'un effet inductif de la forme suivante :



Cette forme contribue dans une large mesure au caractère électrique de la molécule. Elle tend à augmenter la vitesse de copulation, contrariant l'effet légèrement donneur d'électrons de l'halogène.

Pour les forts donneurs d'électrons ceux-ci ont tendance à augmenter la densité électronique sur l'azote en β ralentissant ainsi la vitesse de copulation. C'est ce que nous avons constaté expérimentalement. Nous n'avons pas obtenu de copulation avec les dérivés diazoïques des diamines ni des amino-phénols.

Nous avons aussi constaté pour les groupements $-\text{OCH}_3$ et $-\text{OC}_2\text{H}_5$, faibles donneurs d'électrons, des vitesses mesurables quoique très faibles (une semaine environ)

K_0	aniline	0,0070
K_{17}	P.anisidine ₁₇	0,00 00 87
K_{17}	P.phénétidine	0,000100
K_{16}	O.Phénétidine	0,000100

Ainsi, en résumé, les substituants donneurs d'électrons ralentissent la vitesse de copulation tandis que les accepteurs d'électrons ont au contraire tendance à l'augmenter.

E.- UTILISATION DES DONNEES CINETIQUES POUR LA DETERMINATION DES ENERGIES D'ACTIVATION.

Nous pouvons utiliser les formules relatives aux variations de k et K avec la température pour déterminer les énergies d'activation des réactions de diazotation. Ces formules sont rappelées dans le tableau p. I28 et I29 qui donne les valeurs de $\log \cdot 10^4 k$ en fonction de la température absolue T .

De la formule

$$\log. 10^4 k = A - \frac{B}{T}, \text{ on déduit } -\frac{d}{dT} (\log. 10^4 k) = \frac{B}{T^2}$$

$$\text{ou } -\frac{d}{dT} \log. k = \frac{B}{T^2}$$

$\frac{d}{dT} (\log. k)$ est de la forme $\frac{J-Q}{R T^2}$ D'où $B = \frac{E}{R}$, $E = J Q$, R désignant la constante des gaz parfaits.

Or $\frac{R}{J}$ est très voisin de 2. $\frac{J}{R}$ est donc très voisin de $\frac{1}{2}$

$$B = -\frac{JQ}{R} = \frac{Q}{2} \quad \text{ou} \quad Q = 2B$$

Voici alors les chaleurs d'activation des réactions de diazotation des principales amines que nous avons étudiées

Aniline	5.406	Thiazomide	4.000
P. Toluidine	4.836	Septoplix	4.824
Toluidine	5.634	Adiazine	4.500
Acide p. Sulfanilique	6.038	Sumédine	5.180
Acide p. Aminobenzoïque	4.730	Sulfadimerazine	5.092
Scuroforme	5.478	Elcosine	4.898
Acide m. Aminobenzoïque	5.086	Dagenan	4.876
p. Chloraniline	4.974	Gantrisine	4.770
		Fontamide	4.688

On voit que toutes ces valeurs sont du même ordre de grandeur.

Dans une même série comme celle des sulfamides, elles varient fort peu d'un corps à l'autre.

On peut aussi étudier par cette méthode les énergies d'activation des réactions de décomposition des dérivés diazoïques.

Ici nous trouvons les valeurs suivantes, calculées tant d'après nos expériences que d'après les résultats antérieurs des auteurs précités

Aniline	10.632	Sulfamides	
P. Toluidine	11.320	Adiazine	6.612
Acide sulfanilique	12.388	Sumedine	7.860
Meta nitraniline	12.006	Elcosine	10.942
Acide p. amino-benzoïque	12.386	Dagenan	5.884
		Gantrisine	6.900
		Fontamide	14.220

Il est évident que le dérivé diazoïque est d'autant plus dissociable que l'énergie d'activation de la réaction de décomposition est plus faible.

Tableau récapitulatif des résultats numériques relatifs aux vitesses de diazotation dans les conditions habituelles.

	$10K_0$	10^4K_{15}	10^4K_{16}	10^4K_{17}	10^4K_{18}	10^4K_{19}	10^4K_{20}
Aniline	14	45	48	52	57	60	69
p.Toluidine	32				120		
o.Toluidine			45				
a Naphtylamine		110					
Naphtylamine	32	155					
Benzidine	84	260					
Tolidine	46	200					
p.Anisidine				40			
p.Phénétidine				45		55	
o.Phénétidine			75				
Acide p.Sulfanili-							
que	11						
Acide p.Amino-							
benzoïque	22						92
Butoforme	35						
P. amino-benzoate							
d'éthyle	45						
Acide o.Amino-ben-							
zoïque	42						170
Acide m.Amino-ben-							
zoïque	45				170		209
O.Nitaniline	25						
m.Nitraniline	43						
p.Nitraniline	45						
O.Chloraniline	33						
m.Chloraniline	20						
p.Chloraniline	22						
Sulfananilamide	35						
Thiazomide	67						
Adiazine	56						
Sumédine	58						
Sulfadimerazine	55						
Elcosine	36						
Dagenan	57						
Gantrisine	46						
Fontamide	47						

Tableau des variations de k et k' avec T

Aniline	$\log. 10^4 k =$	11,392	-	$\frac{2.703}{T}$	$\log. 10^5 k' =$	20,00	-	$\frac{5.316}{T}$
P. Toluidine		10,722	-	$\frac{2.418}{T}$		20,00	-	$\frac{5.660}{T}$
Tolidine		12,342	-	$\frac{2.817}{T}$				
Acide Sulfanilique		12,462	-	$\frac{3.019}{T}$				
Acide p.amino benzoïque		10,362	-	$\frac{2.365}{T}$		22,802	-	$\frac{6.193}{T}$
Scuroforme		11,932	-	$\frac{2.739}{T}$				
Acide m.amino-benzoïque		11,332	-	$\frac{2.543}{T}$				
Ortho Nitraniline		11,162	-	$\frac{2.566}{T}$				
Méta Nitraniline		10,092	-	$\frac{1.970}{T}$		20,802	-	$\frac{5.603}{T}$
Para Nitraniline		10,092	-	$\frac{2.205}{T}$				
Para Chloraniline		10,812	-	$\frac{2.487}{T}$				
Thiazomide		9,520	-	$\frac{2.000}{T}$				
Septoplax		10,752	-	$\frac{2.412}{T}$				
Adiazine		10,350	-	$\frac{2.250}{T}$		14,128	-	$\frac{3.306}{T}$
Sumédine		11,640	-	$\frac{2.595}{T}$		15,870	-	$\frac{3.930}{T}$

Sulfadimérazine	$\log. 10^4 k = 11,424 - \frac{2.546}{T}$	
Elcosine	$10,880 - \frac{2.449}{T}$	$19,84 - \frac{5.471}{T}$
Dagenan	$11,05 - \frac{2.438}{T}$	$12,78 - \frac{2.942}{T}$
Gantrisine	$10,777 - \frac{2.385}{T}$	$14,05 - \frac{3.450}{T}$
Fontamide	$10,617 - \frac{2.344}{T}$	$26,00 - \frac{7.560}{T}$

BIBLIOGRAPHIE du Chapitre III

- 1) - Hantzsch et Schumann. Ber. 1899. 32. 1691
- 2) - Morgan, G.T. in Thorpe's Dictionary of applied Chemistry
4th Ed. Longmans. London. 1933. 3. 580
- 3) - Saunders. K.H. The Aromatic diazo-compounds and their applications
2nd ed. Arnold. London. 1949. p. 45
- 4) - Earl J.C., and N. G. Hills. J.Chem. Soc. 1938 1954 et 1939 1089
Chem. and. Ind. 1941 60. 834
Earl J.C. Research. London. 1950. 3. 120
- 5) - Kenner. J.Chem. and. Ind. 1941. 60. 443
- 6) - Salkowski. Ber. 1889. 22. 2142
- 7) - Kornblum N. and D.C. Iffland. J. Am. Chem. Soc. 1949. 71. 2137
- 8) - Hughes E.D., C.K. Ingold and J.H.Ridd. Nature. 1950. 166. 642
- 9) - Austin A.T. E.D.Hughes, C.K.Ingold, and J.H.Ridd. J.AM.Chem.Soc.
1952. 74. 555
- 10)- Schmidt H. and A. Woppman. Monasch. 1952. 83. 346
- 11)- Charles. diplôme d'études. Poitiers. 1953
- 12)- Sidwick. N.V. The Chemical elements and their compounds.
Oxford University Press. Oxford. 1950. I. p. 684
- 13)- Ingold es ses collaborateurs. loc. cit.
- 14)- Tassilly, E. Bull.Soc.Chim.Fr. 1920. 27. 19
- 15)- Boesekend et Schoutissen. Rec. de Trav. chim. 1935. 54. 956
- 16)- Ueno S. et T.Suzuki. J.Soc.Chem. Ind.Japan. 1933. 36. 615
- 17)- Dusenbury J.H. and R.E. Powell. J.Am.Chem.Soc. 1951. 73. 3266-3269
- 18)- Taylor T.W.J. J.Chem.Soc. 1928. 1099. 1897
T.W. Taylor and L.S.Price ibid. 1929. 2052
- 19)- Schmidt et W. Muhr. Ber. 1937. 70. 421
- 20)- Hodgson H.H. and W.HH.Noriss J.Soc. Dyers colourists 1949.65.226
- 21)- Dippy et Lewis J.Chem.Soc. 1936. 648
- 22)- Dewar. The electronic theory of Organic Chemistry. 1949. p.52
- 23)- Tirouflet. J.These. Fac. Paris. 1952
- 24)- Alexander. Principles of ionic organic reactions. 1950 p.32
- 25)- Kindler. Ann. 1926 I 450 , 1927 90 452 , 1928 278 464.
- 26)- Goldschmidt et Merz. Berichte. 1893. 30. 670

CHAPITRE IV

APPLICATIONS ANALYTIQUES

Nous allons donner maintenant des applications importantes du point de vue analytique et qui découlent directement des conséquences de nos expériences.

Celles-ci ont trait :

- a) Au dosage de l'ion nitreux
- b) A la diagnose et au dosage des Sulfamides avec une possibilité d'extension à toutes les arylamines.

La méthode se généralisera en effet permettant de doser facilement les amines aromatiques substituées ou non à la condition que leurs constantes de vitesse de diazotation soient suffisamment bien connues en fonction des températures. En particulier nous pourrions y trouver un procédé de dosage de certains médicaments, comme le Butoforme, ou de composés intéressant la Biologie comme l'acide Para-Amino-Benzoïque.

I) - Application au dosage des nitrites

Puisque la constante de vitesse d'une réaction de diazotation est proportionnelle à la concentration initiale en nitrite, nous en déduisons une méthode de dosage des nitrites qui n'est en somme qu'une mesure spectrophotométrique de l'ancienne réaction de Griess.

Il nous a paru avantageux d'opérer avec un Sulfamide comme le Thiazomide dont le sel de diazonium ne se dissocie pas à des températures assez élevées.

La concentration en nitrite doit être voisine de 1 pour 1.000, sinon on se ramène au voisinage de ce chiffre par une dilution convenable dont il est tenu compte dans le calcul.

Nous prendrons donc 1 cm³ de la solution-mère de Thiazomide habituelle à 1 pour 1.000 amené à 100 cm³ et nous effectuons la diazotation à la température du laboratoire avec 1 cm³ de la solution de nitrite à titrer.

Le taux de la réaction est suivi par la méthode spectrophotométrique habituelle. On se reporte aux valeurs de la constante de vitesse k ou K donnée dans nos résultats précédents,

soit k' la constante de vitesse calculée avec la solution à doser, on a la relation

$$\frac{k}{k'} = \frac{1}{X}$$

X désignant la concentration cherchée en nitrite exprimée en grammes pour 1.000 cm³.

Les résultats expérimentaux ont été excellents.

II) - Application à la diagnose et au dosage des amines aromatiques et des Sulfamides en particulier

a)- Diagnose

On fera une solution-mère à 0,10 pour cent avec 2cm³ d'HCl officinal de l'amine à étudier.

1 cm³ de cette solution amené à 100 cm³ sera diazoté par 1 cm³ de la solution de nitrite à 1 pour 1.000.

On mesure la constante de vitesse à une température déterminée (0° par exemple),

On cherchera alors à quelle amine peut correspondre cette constante de vitesse. Si plusieurs amines peuvent correspondre à cette valeur de k, on déterminera k pour des températures différentes, ce qui permettra en général de résoudre le problème proposé.

Pour les Sulfamides, en particulier, nous avons :

	Maximum lu	$10^4 K_0$	$10^4 K_{25}$	$10^4 K_{30}$
Thiazomide	26	67	273	369
Septoplix	42	35	190	258
Adiazine	21	56	260	370
Sumédine	18	58	378	522
Sulfadimerazine	28	56	331	460
Elcosine	25	36	190	273
Dagénan	23	57	322	433
Gantrisine	21	46	250	350
Fontamide	20	47	258	330

V. Planche XXI

On voit que l'on distingue facilement le Thiazomide par K_0 .

Septoplix et Elcosine forment un groupe.

De même Adiazine, Sumédine, Sulfadimerazine et Dagénan, puis Gantrisine et Fontamide, difficiles à séparer les uns des autres par les valeurs de K_0 .

Le Septoplix et l'Elcosine se distinguent bien par les valeurs des K'_{50} . A 50° l'Elcosine a un coefficient $K'_{50} = 35$, alors qu'à cette tempé-

rature le Septoplix ne se décompose pratiquement pas.

Le groupe Adiazine, Sumédine, Dagénan et Sulfadimerazine se différencie assez bien par les constantes de vitesse de décomposition K_{30} à 30.

	Adiazine	Sumédine	Dagénan	Sulfadimerazine
$10^4 K_{30}$	370	522	433	460

ou moins facilement par les valeurs de K'_{30}

	Adiazine	Sumédine	Dagénan	Sulfadimérazine
K'_{30} pour	70	35	52	~~70~~

La Gantrisine et le Fontamide se différencient bien par les valeurs de $10^4 K_{50}$ 100 au lieu de 17.

On peut aussi se servir des valeurs des lectures maxima à 0° lues sur le spectrophotomètre pour différencier Septoplix et Elcosine d'une part et les Sulfamides du groupe Adiazine d'autre part.

Dosage des Sulfamides

A) A 0° Ici nous rencontrons une certaine difficulté qui est due à l'action des ions H^+ sur la coloration des amino-azoïques.

L'accroissement de l'acidité augmente en effet la coloration.

Il faudra donc prendre soin de ramener la solution à la concentration

de $\frac{N}{350}$ en HCl, ou encore à $p_H = 2,54$

Le prélèvement de 1 cm³ de solution-mère de sulfamide dilué à 100cm³ est donc amené à cette acidité puis diazoté avec 1 cm³ de nitrite de sodium à 1 pour 1000. On dose sur un prélèvement de 10 cm³ amené à 50 cm³ traités comme d'habitude par le sulfamate d'Ammoniaque et copulés à 1 cm³ de la solution d'amine copulante habituelle.

Soit η le chiffre maximum lu pour la solution à 0,10 pour 100 en sulfamide

Soit ξ le chiffre lu pour la solution à doser.

$$\text{On a : } \frac{x}{0,10} = \frac{\xi}{\eta} \quad x = \frac{\xi}{\eta} \times 0,10$$

x désignant la concentration en gr. de la solution en sulfamide pour 100

B) A une température quelconque

Dans ce cas, qui est le plus fréquent, car on dose en général à la température du laboratoire, deux précautions sont à prendre :

1- Opérer toujours au p_H habituel pour éviter l'action de ce dernier sur la vitesse de diazotation.

2- Il est fort indiqué par notre étude antérieure de diazoter pendant une durée correspondant au temps t_m , représentant l'abscisse du maximum de la courbe $x = x(t)$, ceci est indispensable pour les sulfamides dont les sels de diazonium se dissocient facilement à la température considérée. On a ainsi en effet pour x_m la lecture maxima, ce qui est favorable à la précision du dosage. Nous supposons donc connue la nature du sulfamide à doser (ce qui est toujours possible d'après ce que nous avons vu antérieurement).

On fait alors la solution habituelle, amenée au p_H convenable, qu'on diazote avec 1 cm³ de la solution de nitrite à 1 pour 1.000 durant le temps t_m correspondant au Sulfamide à doser (voir les tables jointes).

Soit alors η la lecture lue sur le spectrophotomètre, après copulation de la prise d'essai habituelle, soit x_m la valeur du maximum correspondant au sulfamide à doser (voir tables)

On a la relation

$$\frac{x}{0,10} = \frac{\eta}{x_m} \quad x = \frac{\eta}{x_m} \times 0,10$$

x désignant la concentration de la solution de sulfamide en gr. pour 100

Remarque : Si le sel de diazonium du sulfamide est indécomposable à la température considérée, il est indiqué de remplacer x_m par le maximum de la courbe obtenu pendant un temps suffisamment long.

Tout ceci nous explique les difficultés qui peuvent surgir dans le dosage des sulfamides dans les méthodes indiquées antérieurement par les auteurs.

Diagnose et dosage des amines aromatiques en général

Ce que nous venons de voir à propos des sulfamides est généralisable aux amines aromatiques et à leurs dérivés substitués.

Les constantes de vitesse de diazotation à diverses températures caractérisent une amine donnée, ainsi que la valeur du maximum lu sur l'appareil.

reil pour la concentration et le p_H habituels (un peu à la manière de la vitesse et de la limite d'estérification pour les esters).

Diagnose et dosage peuvent s'effectuer aussi bien que pour les sulfamides, à la condition d'avoir une connaissance suffisante de la réaction de diazotation du composé considéré, et en particulier des variations des constantes k et k' avec la température, ce qu'on pourra toujours préciser par une étude préalable approfondie de la réaction de diazotation de l'amine envisagée.

Tableaux relatifs au dosage des différents Sulfamides
V. Planches XXIV, XXV et XXVI

Thiazomide

Température	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
$10^4 K$	165	173	183	194	203	216	230	244	256	269	282

Septoplax

Température	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
$10^4 K$	106	111	118	126	135	144	154	165	175	186	198

Fontamide

Température	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
$10^4 K$	131	140	149	159	169	179	192	204	217	231	245

Adiazine

Température	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
$10^4 K$	150	159	170	180	192	204	216	230	244	259	270
$10^4 K'$	19,4	21,7	23,2	25,4	27,8	30,4	33,2	36,2	39,6	43,2	47
t_m	67	63	59	55	51	47	44	41	39	36	34
x_m	0,74	0,73	0,73	0,725	0,72	0,72	0,715	0,71	0,70	0,695	0,69

Sumédine

Température	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
$10^4 K$	185	199	214	229	246	264	280	303	322	348	372
$10^4 K'$	7,3	8,1	9	10	11,2	12,5	13,8	15,4	17,1	19,2	20,9
t_m	82	73	67	62	57	53	49	45	41	38	36
x_m	0,87	0,87	0,87	0,87	0,86	0,857	0,852	0,85	0,85	0,846	0,842

Sulfadimerazine

Température	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Centigrade											
$10^4 K$	166	178	192	205	219	236	253	270	290	309	331

Elcosine

Températures	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
$10^4 K$	104	111	119	127	135	145	155	165	176	187	200
$10^4 K'$						0,6					1,5
t_m						164					115
x_m						0,98					0,96

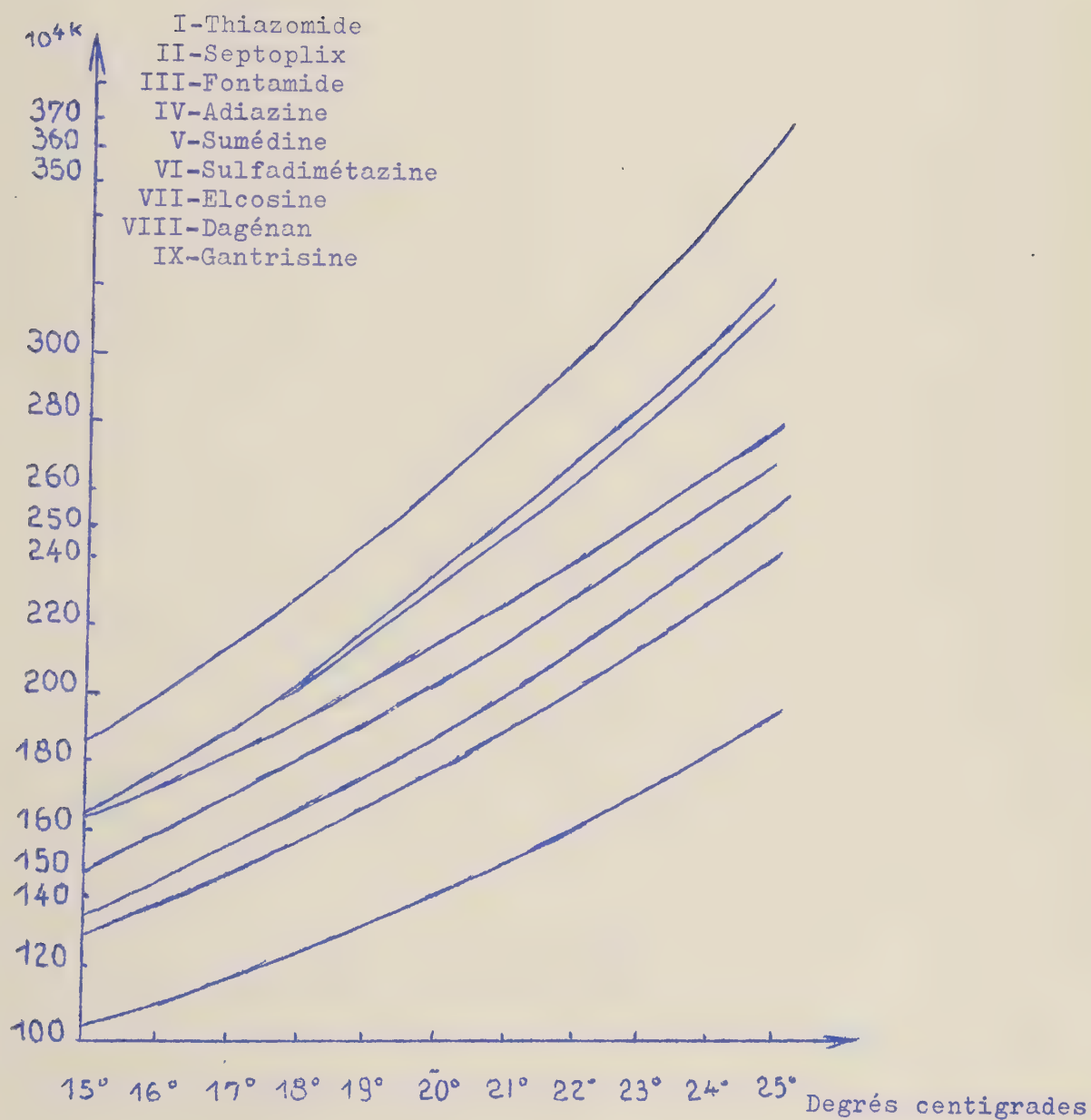
Dagénan

Températures	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
$10^4 K$	167	178	191	204	218	233	249	265	283	301	321
$10^4 K'$	16	17,3	18,8	20,3	22,2	23,9	25,9	27,9	30,9	32,5	35,2
t_m	66	62	58	54	51	48	44	40	38	36	33
x_m	0,79	0,78	0,78	0,78	0,77	0,77	0,77	0,77	0,76	0,76	0,76

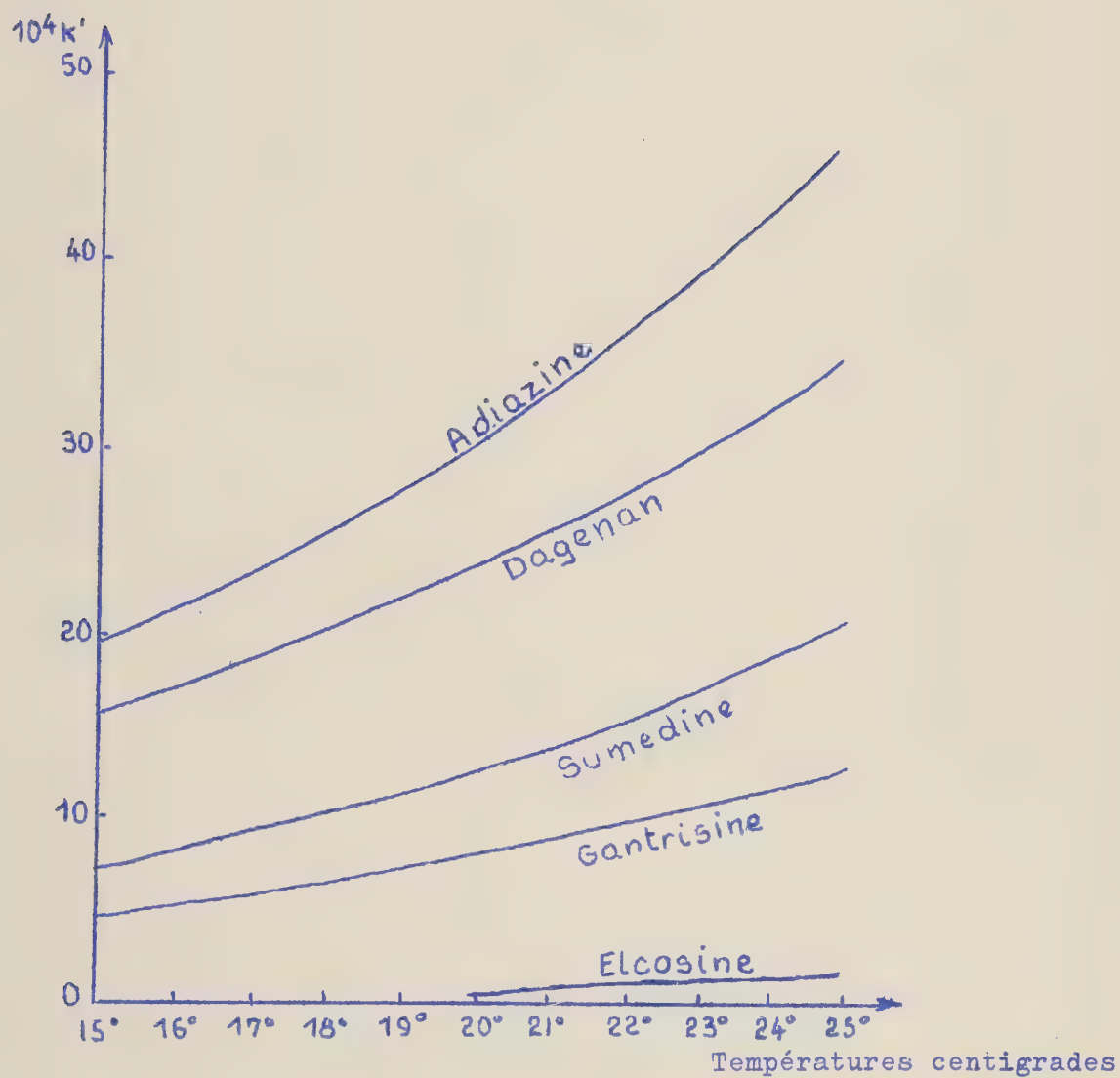
Gantrisine

Températures centigrades	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
$10^4 K$	136	146	156	166	177	189	201	214	228	243	260
$10^4 K'$	5,14	5,64	6,2	6,8	7,5	8,2	9	9,9	10,8	11,8	12,9
t_m	107	99	93	87	81	75	70	66	61	56	53
x_m	0,88	0,88	0,875	0,87	0,87	0,870	0,865	0,860	0,86	0,86	0,86

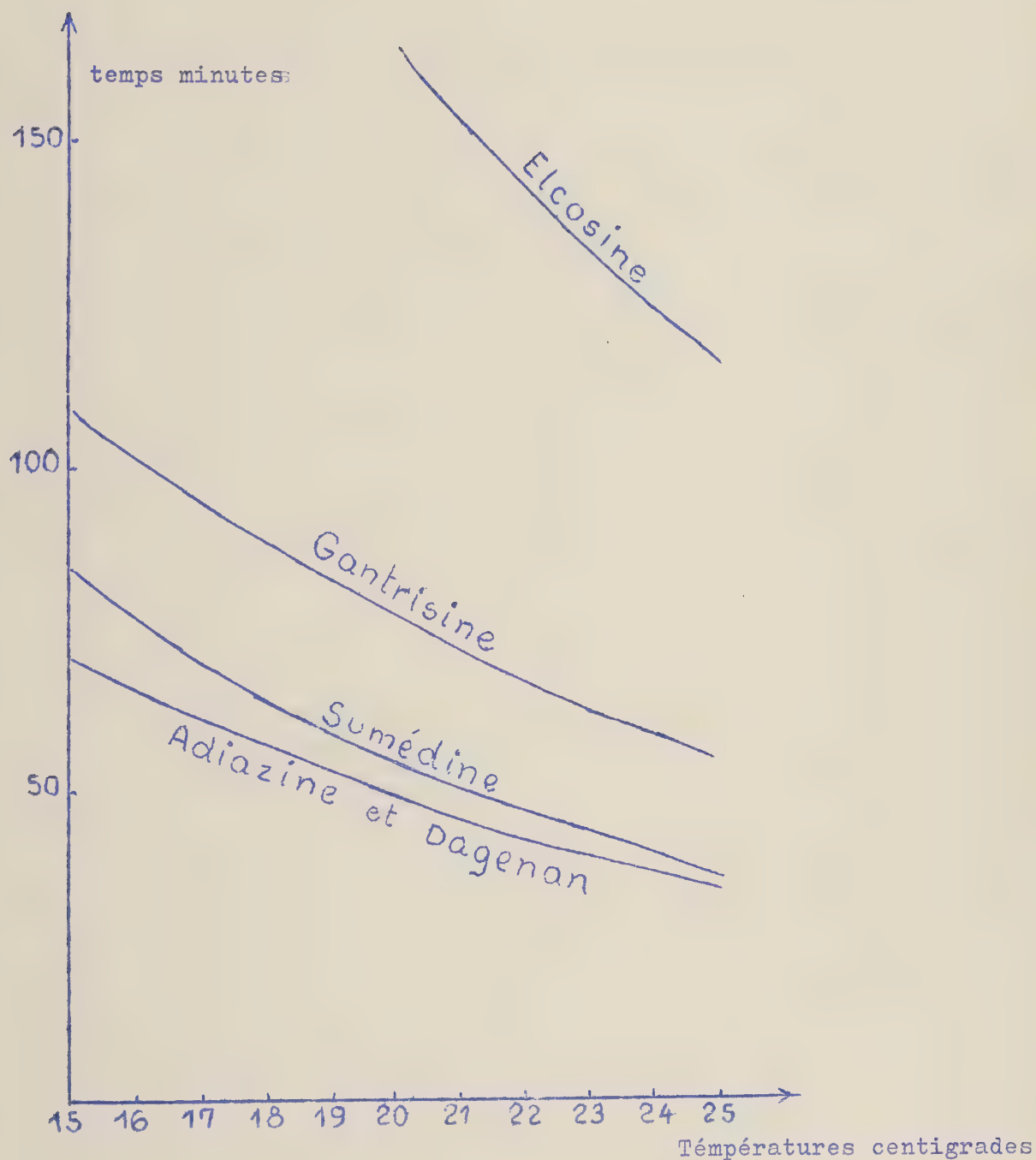
VALEURS de $10^4 K$ POUR LES SULFAMIDES
entre 15° et 25°



VALEURS de $10^4 K'$ pour divers
SULFAMIDES entre 15° et 25°



VARIATIONS de t_m avec la TEMPERATURE
pour divers SULFAMIDES



CONCLUSIONS

Au cours de notre travail nous avons établi les lois cinétiques de la réaction de Diazotation. Nous avons montré que, dans les conditions expérimentales où nous opérons, cette réaction est du premier ordre. Ceci peut s'expliquer en admettant l'existence d'un complexe de transition transitoire, analogue à celui rencontré par certains auteurs dans des réactions similaires, complexe dont il est fréquent de postuler l'existence pour l'explication des réactions organiques, et mieux encore par différences de concentration de l'acide nitreux et de l'amine libre.

Notre méthode paraît d'ailleurs susceptible de généralisation et semble pouvoir s'appliquer facilement à des réactions du même type (fixation des groupements $-N H_2$ sur les groupements oxygénés à atome d'oxygène doublement lié, soit à un carbone, soit à un atome d'Azote $-C=O$ et $-N=O$. Cf. Cantarel (1) et Charles (2).

Nous avons ensuite analysé les conséquences des variations des conditions initiales sur les constantes de vitesse et montré que ces constantes de vitesse sont proportionnelles aux concentrations initiales en nitrite, à celle des ions H^+ , et indépendantes des concentrations initiales en amine.

Ces constantes de vitesse varient avec la température suivant une loi du type d'Arrhénius.

Nous avons aussi vérifié indirectement par les conséquences que nous en avons déduites que la décomposition des dérivés diazoïques est aussi une réaction du premier ordre. Les constantes de vitesse de cette réaction varient aussi avec la température suivant une loi du type d'Arrhénius.

Nous n'avons pas constaté d'effet de concentration des ions H^+ sur la vitesse de décomposition des diazoïques, tout au moins pour des concentrations assez faibles.

En combinant les deux réactions de diazotation et de décomposition des diazoïques nous avons été amenés à une théorie générale, bien vérifiée par l'expérience qui nous a permis de trouver, à tout instant, la valeur des concentrations en sel de diazonium et la quantité de ce sel décomposée à tout instant.

En particulier nous avons indiqué les formules permettant de calculer les coordonnées du maximum de la courbe représentant la concentration en diazoïque.

Nous avons aussi montré que les réactions de copulation sont du premier ordre et envisagé une explication de ce fait.

L'ordre un de ces réactions mettant en jeu deux molécules pose le problème de l'existence de complexes de transition intermédiaires que nous avons envisagés en passant.

Nous avons aussi essayé de mettre sur pied une théorie structurale montrant l'influence de la nature des substituants des arylamines sur les constantes de vitesse de diazotation.

Enfin nous avons donné des applications de la cinétique de la réaction de diazotation qui ont trait à la diagnose et au dosage des sulfamides, ainsi qu'au dosage de l'ion nitreux.

Tout ceci peut d'ailleurs se généraliser aux arylamides primaires, substituées ou non sur le noyau, à condition d'étudier au préalable la variation de leurs constantes de vitesse avec la température.

Il serait aussi intéressant de vérifier l'ordre de la réaction de l'acide nitreux sur les amines primaires grasses (réaction dont le taux pourrait s'établir par le volume d'azote dégagé à chaque instant) et de voir si cette réaction est aussi du premier ordre, ce qui démontrerait l'existence d'un complexe de transition analogue à celui que nous avons postulé pour les arylamides, et à décomposition quasi-instantanée, car dans ce cas, les taux d'amine libre seront appréciables.

En résumé nous avons montré comment l'étude cinétique des réactions de diazotation et de décomposition des diazoïques permet de résoudre un certain nombre de problèmes qui se posent à leur sujet, en particulier dans l'explication des mécanismes intimes de ces réactions.

- - - - -

BIBLIOGRAPHIE

- 1)- CANTAREL. Thèse Toulouse. 1942
- 2)- CHARLES. Diplôme d'études supérieures, Poitiers 1953.

TABLE des MATIERES

	Pages
Introduction	I
Bibliographie	3
<u>CHAPITRE I</u> - Etude théorique de deux réactions consécutives	4
A)- Rappel des résultats de l'étude d'une réaction du premier ordre	4
B)- Rappel des résultats de l'étude d'une réaction du second ordre	5
C)- Etude théorique de la formation d'un composé prenant naissance dans une réaction du premier ordre et se dissociant en même temps suivant une réaction du premier ordre	6
D)- Etude théorique de la formation d'un composé prenant naissance dans une réaction du second ordre et se détruisant en même temps suivant une réaction du premier ordre	19
Graphiques	36
<u>CHAPITRE II</u> - Etude expérimentale de la réaction de diazotation	42
A)- La diazotation des Sulfamides	44
a - Diazotation des Sulfamides à diazoïques stables	44
L'influence des divers facteurs sur les constantes de vitesse de cette réaction	48
b - Diazotation des Sulfamides à diazoïques instables	50
B)- La diazotation des Amines aromatiques ...	61
Diazotation des dérivés substitués de l'Aniline	66
C)- Etude des réactions de copulation	70
Bibliographie	72
Tables numériques et Graphiques	73
<u>CHAPITRE III</u> -	
Interprétation des résultats expérimentaux ..	101
A)- Sel d'amine ou amine libre	101
B)- Le réactif acide	103
C)- L'ordre de la réaction	106

D)- Etude de l'influence des substituants du noyau sur la vitesse de réaction	II5
E)- Etude de la réaction de copulation	I23
F)- Utilisation des données cinétiques pour la détermination des énergies d'activation ..	I25
Bibliographie	I30
 <u>CHAPITRE IV</u> -	
Applications analytiques	I3I
A)- Dosage des nitrites	I3I
B)- Diagnose et dosage des sulfamides	I3I
Graphiques et tableaux analytiques	I35
Conclusions	I40

Deuxième Thèse

Propositions données par la Faculté

Théories moléculaires
du Pouvoir Rotatoire Naturel

Vu le Doyen,

E. PATTE.

Vu et permis d'imprimer

A Poitiers, le 20 Mai 1955

Le Recteur,

A. LOYEN

